

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Obtenção por *electrospinning* e tratamento térmico em ar  
de sulfeto de cobre, zinco e estanho (CZTS) e sua  
caracterização microestrutural e de propriedades  
fotofísicas**

Priscila Schütz

Bacharel em Química

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2014

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea

Prof. Dr. Leonardo Ladeira de Oliveira

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Professor Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela oportunidade e orientação.

A minha co-orientadora, Prof. Dra. Annelise Kopp Alves, pelos ensinamentos.

Aos colegas de laboratório pela colaboração e companheirismo.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e a todos os seus colaboradores.

A minha família pelo apoio.

E a todos os demais amigos que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS .....	5
2.1	OBJETIVO GERAL .....	5
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	6
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
4.1	CÉLULAS SOLARES.....	7
4.1.1	Classificação das células fotovoltaicas.....	10
4.1.2	Desenvolvimento das células fotovoltaicas .....	12
4.2	$Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) .....	14
4.2.1	Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos contendo CZTS.....	17
4.2.2	Defeitos na fase CZTS.....	19
4.2.3	Fases secundárias .....	20
4.2.4	Difração de raio X em CZTS.....	23
4.2.5	Espectroscopia Raman em CZTS.....	24
4.2.6	Métodos de síntese .....	26
4.3	ELECTROSPINNING.....	35
4.3.1	Aspectos fundamentais.....	35
4.3.2	Parâmetros do processo .....	38
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	41
5.1	MATERIAIS.....	41
5.2	MÉTODOS.....	42
5.2.1	Síntese por <i>electrospinning</i> .....	42
5.2.2	Tratamento térmico .....	43
5.2.3	Caracterização.....	43
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
6.1	SÍNTESE DE CZTS .....	45
6.2.	Fases formadas .....	51
6.2.1	Propriedades Fotofísicas.....	56
6.3	EFEITO DA ADIÇÃO DE DIETANOLAMINA.....	59
7	CONCLUSÕES.....	63

8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
---	--	----

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Abundância na crosta terrestre e o preço de negociação atual no mundo dos elementos usados nos dispositivos fotovoltaicos de CdTe, Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> e CuInSe <sub>2</sub> [6].....	2
Figura 4.1 - Estrutura básica de uma célula fotovoltaica referência [8] .....	8
Figura 4.2- Representação do espectro AM 0 e AM 1,5.....	9
Figura 4.3 - Capacidade instalada acumulada mundial.....	13
Figura 4.4 - Representação das estruturas cristalinas da do Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> kesterita KS (a), estanita ST (b) e PMCA (c) [24]. .....	15
Figura 4.5 - Padrões de difração de raios-x simulados para as três estruturas CZTS .....	16
Figura 4.6 - Dispositivo fotovoltaico produzido com CZTS [6].....	17
Figura 4.7 - Evolução da eficiência de conversão de energia de células solares de filmes finos com CZTS como camada absorvente. ....	18
Figura 4.8 - Diagrama de fases do SnS-Cu <sub>2</sub> S-ZnS . ....	20
Figura 4.9 - DRX do CZTS, CTS e ZnS.....	24
Figura 4.10 - Diagrama esquemático do processo de <i>electrospinning</i> .....	37
Figura 4.11- Tipos de jatos formados em função da tensão aplicada . ....	39
Figura 5.1 – Fluxograma da síntese de CZTS por <i>electrospinning</i> .....	41
Figura 6.1 - MEV das fibras formadas pela solução precursora.....	45
Figura 6.2 – a) Massa remanescente e b) $\Delta T$ do PVB e das fibras formadas pela solução precursora.....	46
Figura 6.3 - Imagem fotográfica das fibras obtidas por <i>electrospinning</i> tratadas termicamente a: (a) 400°C e (b) 550°C.....	47
Figura 6.4 – MEV das amostras tratadas termicamente: a) 150°C 72h, b)150°C 24h - 300°C 24h, c) 300°C 48h, d) e e) 400°C 1h, f) 450°C 1 h. ....	48

Figura 6.5 – MEV das amostras tratadas termicamente a 500°C (a e b) e a 550 (c, d, e).....	49
Figura 6.6 – MET das amostras tratadas termicamente em a) 300°C 48h e b) 400°C 1h. ....	50
Figura 6.7 – DRX das amostras tratadas termicamente em: a)150°C 72h, b)150°C 24h mais 300°C 24h, c) 300°C 48h, d) 400°C 1h, e) 450°C 1h, f) 500°C 1h, g) 550 1 h. ....	52
Figura 6.8– Espectros Raman das amostras tratadas termicamente: a) 300°C 48h, b) e c) 400°C 1h, d) e e) 450°C 1h e f) 550°C 1h. ....	54
Figura 6.9 – Análise de EDS das amostras tratadas termicamente a: a) 400°C e b) 550°C. ....	56
Figura 6.10 – Reflectância difusa das amostras após o tratamento térmico. ....	57
Figura 6.11– KS vs $h\nu$ das amostras após o tratamento térmico. ....	58
Figura 6.12 - DRX do CZTS formado na presença de DEA. ....	60
Figura 6.13- Espectro Raman do CZTS formado na presença de DEA. ....	61
Figura 6.14– MEV do filme de CZTS formado na presença de DEA.....	62
Figura 6.15– . EDS do CZTS formado na presença de DEA.....	62

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Número de publicações sobre células fotovoltaicas e CZTS publicados na literatura a partir do ano 2000 .....	3
Tabela 4.1 - Picos do DRX do CZTS e algumas possíveis fases secundárias.....	25
Tabela 4.2 - Valores teóricos dos modos de vibração das fases do CZTS [13]. .....	26
Tabela 5.1 - Compostos utilizados como reagentes para a síntese de CZTS por <i>electrospinning</i> .....	42

## LISTA DE ABREVIações

ADT – Análise termogravimétrica diferencial

ATG- Análise termogravimétrica

CIGS –  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ .

CST –  $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ .

CZTS –  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

DEA – Dietanolamina

DRX – Difração de raios X

EDS- Espectroscopia de energia dispersiva

EPR - Ressonância paramagnética

ERD - Espectroscopia de reflectância difusa

*FF* - Fator de enchimento

$h\nu$  – Energia do fóton

$I_{SC}$  - Corrente de curto-circuito

$K$  – Coeficiente de absorbância óptica

KT – Kesterita

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

$P$  – Potência de radiação incidente

PL - Fotoluminescência em baixa temperatura

PMCA - Mistura primitiva CuAu

PMMA - polimetilmetacrilado

PVA - polivinil álcool

PVAc - polivinil acetato

PVB –Polivinilbutiral.

PVN – poliacrilonitrila

PVP - Polivinil pirrolidona

R = Valor de reflectância no comprimento de onda

S – Coeficiente de espalhamento

ST – Estanita

$V_{OC}$  - Potencial de circuito aberto

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\alpha$  – Coeficiente de absorção óptico

$\eta$  – Eficiência de energia de conversão

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi a síntese de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) por *electrospinning*, sem a etapa de sulfurização e com tratamento térmico em atmosfera ambiente. A solução precursora consistiu na dissolução dos sais dos metais de interesse: tiourea como fonte de enxofre e polivinil butiral (PVB) em etanol como polímero condutor. Esta solução foi submetida ao processo de *electrospinning* com uma tensão elétrica de 16 kV e uma distância entre coletor e capilar de 120 mm e fluxo de 3 mL/h.

O efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a formação do CZTS foi investigada. Para isso, o material resultante do processo de *electrospinning* foi tratado termicamente em diferentes temperaturas: 150°C durante 72h, 150°C durante 24h mais 300°C durante 24h, 300°C durante 48h, 400°C durante 1h, 450°C durante 1h, 500°C durante 1h e 550°C durante 1h. A taxa de aquecimento foi de 0,5°C/min.

A Influência do agente complexante dietanolamina (DEA) sobre as propriedades do material formado, quando adicionado à solução precursora, foi também investigada.

As amostras resultantes destes tratamentos térmicos foram caracterizadas através de análises térmicas (ATG), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e, por medidas ópticas (UV-Vis) e espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

Foram obtidos filmes homogêneos e compactos com uma espessura de aproximadamente 10 nm. Os resultados indicaram que foi obtida fase CZTS a 400°C, com as razões  $S/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) = 1,1$ ,  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,8$  e  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,26$ . No entanto, a presença de algumas fases secundárias elevou o *band gap* para aproximadamente 2,2 eV. Além disso, foi verificado que a adição de DEA na solução precursora não aumenta a qualidade do CZTS formado por *electrospinning*.

Palavras-chave:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , *electrospinning*, dispositivos fotovoltaicos.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the production of *CZTS* by *electrospinning* method without sulfurization process and in-air heat treatment.

The precursor solution was prepared by dissolving metal salts, thiourea as a sulfur source and PVB as conductive polymer. The resulting solution was electrospun onto a cylindrical target with an electric voltage of 16 kV at a 120 mm distance and flow rate of 3 mL/h.

The effect of in-air heat treatment in the phase formation and morphology of electrospun *CZTS* fibers were investigated by the following conditions, 150°C for 72h, 150°C for 24h plus 300°C for 24h, 300°C for 48h, 400°C for 1h, 450°C for 1h, 500°C for 1h e 550°C for 1h, with a used a heating rate of 0.5°C.min<sup>-1</sup>

The Influence of the addition of complexing agent diethanolamine (DEA) on the properties of the final material was investigated.

The samples were characterized by thermal analysis (TGA), R-X diffraction, scanning electron microscopy (SEM/EDS), transmission electron microscopy and optical measurements (UV-Vis).

The results show the obtainment of a well crystallized *CZTS* phase with the heat treatment of 400°C with ratios  $S/(Cu+Zn+Sn) = 1.1$ ,  $Cu/(Zn+Sn) = 0.8$  e  $Zn/Sn = 1.26$ . Homogeneous and compact films with the morphology of 10 nm spheres were found in this study. However, the presence of some secondary phases increases the *band gap* to approximately, 2.2 eV. Furthermore, it was found that the addition of DEA in the precursor solution does not increase the quality of *CZTS* formed by electrospinning.

Keywords :  $Cu_2ZnSnS_4$ , *electrospinning* , photovoltaic devices.

# 1 INTRODUÇÃO

Em virtude da contaminação atmosférica e esgotamento dos recursos não renováveis de energia, vem se buscando métodos alternativos de geração de energia, provenientes de fontes renováveis e de baixo impacto ambiental. Apesar de apresentar um alto potencial, atualmente a geração de energia pelo método fotovoltaico corresponde somente a 1% da demanda de energia elétrica mundial [1]. Esse baixo valor pode ser explicado principalmente pela diferença de custo entre a energia proveniente de fontes de carbono e a tecnologia fotovoltaica [2]. Mais de 80% da energia solar é proveniente de células a base de silício [1,3], visto que a indústria de produção de silício já é bem estabelecida no mercado e os dispositivos com base neste material também apresentam uma eficiência de conversão de energia considerada elevada, em torno de 25% [4]. No entanto, as células fotovoltaicas necessitam de silício de extrema pureza para um bom desempenho, aumentando muito o custo de fabricação destes dispositivos.

Células solares de filmes finos baseados em telureto de cádmio policristalino (CdTe), disseleneto de cobre e índio (CIS), e disseleneto cobre, índio e gálio (CIGS) também atingiram a fase de comercialização, por possuírem um *band gap* próximo ao ideal (1,5 eV) e um alto coeficiente de absorção, na ordem de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Além do mais, camadas muito finas destes materiais, em torno de 1-2  $\mu\text{m}$ , já são suficientes para absorver a maior parte da radiação incidente, levando a uma eficiência de conversão em torno 20%, para células formadas por estes materiais [5]. No entanto, as restrições ao uso de metais pesados como o Cd e a limitação na oferta de Te, In e Ga, que são raros e de custo elevado, levantaram a preocupação com a viabilidade de produção destes dispositivos fotovoltaicos em grande escala comercial. Para resolver este problema, é necessário o desenvolvimento de materiais alternativos baseados em elementos de baixa toxicidade, com abundância na crosta terrestre e de baixo custo. Neste cenário, o semicondutor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) emerge como o mais promissor candidato para este objetivo, atraindo considerável interesse nos últimos anos [3], visto que todos os seus elementos são abundantes, de baixa toxicidade e baixo custo.

A Figura 1.1 ilustra o teor na crosta terrestre e o preço de negociação atual dos elementos usados em CZTS do mundo em comparação ao CdTe e CIS em

escala logarítmica, mostrando que a abundância do Zn e Sn é significativamente maior com custos bem mais baixos [6].

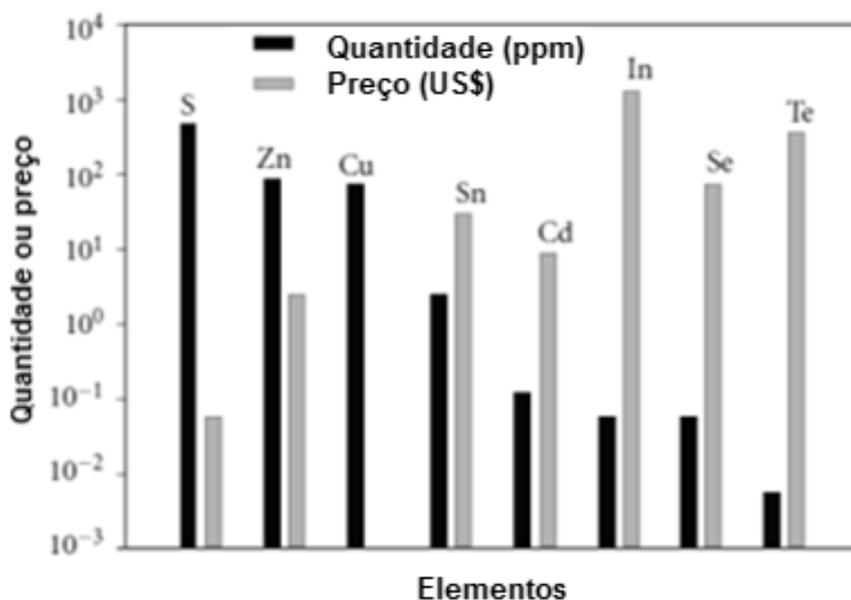


Figura 1.1 Abundância na crosta terrestre e o preço de negociação atual no mundo dos elementos usados nos dispositivos fotovoltaicos de CdTe, Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> e CuInSe<sub>2</sub> [6].

Para a obtenção de células solares de CZTS de alta energia de conversão, é fundamental o estudo sobre a síntese e o controle da formação de subprodutos neste material. Muitos trabalhos sobre diferentes métodos de síntese de CZTS estão sendo publicados na literatura, principalmente na última década. Não há consenso sobre qual seria o melhor método de síntese do CZTS. Várias técnicas são exploradas e documentadas na literatura. A Tabela 1.1 apresenta uma estatística do número de publicações sobre células fotovoltaicas, CZTS e síntese de CZTS para células fotoelétricas publicadas na literatura no ano 2000 e a partir de 2013 até os dias atuais.

Embora diferentes técnicas têm sido utilizadas para a produção de CZTS, a formação de CZTS puro é muito pouco provável, por ser este material uma liga quaternária. A estabilidade termodinâmica para crescimento de CZTS em condições estequiométricas (2:1:1:4) é pequena, levando à formação de fases secundárias. Impurezas binárias, ternárias e quaternárias são formadas mais facilmente que o

CZTS, tornando a formação do CZTS puro um grande desafio. Dessa forma fases secundárias podem ser observadas em praticamente todos os métodos de síntese.

Tabela 1.1 Número de publicações sobre células fotovoltaicas, CZTS e síntese de CZTS por *electrospinning* publicadas na literatura a partir do ano 2000 (consultado no [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) em 24.03.2014).

Assunto	Células fotovoltaicas	CZTS	CZTS e células fotovoltaicas	CZTS produzido por <i>electrospinning</i>
Nº de publicações	35.507	659	5	2
2000	982	1	-	-
2013-atual	7.553	221	173	3

Fases secundárias têm vários efeitos sobre o desempenho do dispositivo fotovoltaico. Se elas são de um composto com alto *band gap*, tal como ZnS, o volume do material absorvente com o *band gap* ideal é reduzido. Também podem deslocar a banda na heterointerface entre CZTS e a fase secundária. Por outro lado, as heterointerfaces podem constituir-se em barreiras resistivas para um carregador tipo (elétrons-buracos) e um poço de potencial para outro tipo de carregador.

Até agora, a maioria das sínteses de filmes finos de CZTS está baseada em diferentes formas de interdifusão e sulfurização de camadas empilhadas de Cu/Zn/Sn que foram pulverizadas ou evaporaram sobre vidro ou substratos de vidros revestidos com Mo.

Além de se buscar a formação de CZTS de alta pureza, alguns estudos também têm se concentrado em buscar métodos de síntese, mais simples e baratos. No entanto, na maioria dos métodos utilizados, ainda há grande consumo de energia, necessidade de utilização de alto vácuo ou então atmosferas controladas contendo gases como H<sub>2</sub>S e N<sub>2</sub>. A fim de evitar a etapa de sulfurização, há estudos sobre a formação de CZTS utilizando os sais dos metais em solução aquosa ou alcóolica e tiourea como fonte de enxofre.

Trabalhos sobre a produção de CZTS por *electrospinning*, entretanto, quase não são encontrados. O primeiro trabalho foi publicado em 2013 [7]. Em todos os casos, foram utilizadas atmosferas controladas no processo de tratamento térmico

[7-9]. Na Tabela 1.1, está incluído também o número de trabalhos publicados, no ano 2000 e a partir de 2013 até hoje, sobre CZTS produzido pela técnica de *electrospinning*. São encontradas apenas 3 publicações versando especificamente sobre esta técnica na síntese de CZTS.

Muitos parâmetros podem influenciar a produção de fibras por *electrospinning*. Estes parâmetros incluem as propriedades da solução, tais como a viscosidade, a condutividade, e a tensão superficial. Outros parâmetros incluem a pressão hidrostática no tubo capilar, o potencial elétrico na ponta da agulha, e a distância entre a ponta da agulha e o alvo. Além disso, os parâmetros ambientais, tais como temperatura da solução, umidade e velocidade do ar na câmara de *electrospinning* também devem ser considerados.

Como visto, o surgimento de fases secundárias é uma das características indesejáveis para o CZTS para emprego como células fotovoltaicas. E é sabido que o método de síntese e os parâmetros empregados influenciam diretamente na pureza e no tipo de estrutura de sulfeto formado, bem como na sua morfologia.

Portanto, o desenvolvimento do CZTS com um material absorvente alternativo para dispositivos fotovoltaicos depende fortemente do entendimento, do controle da formação e da possível remoção das fases secundárias que são formadas junto com esse composto. Deve-se incluir aqui a possibilidade de tratamento térmico no produto obtido como etapa para ajuste da microestrutura e assim das propriedades obtidas nos produtos da síntese.

Entender a relação entre síntese e propriedades finais via otimização da composição e morfologia é, portanto, fundamental, no intuito de se obter as propriedades de interesse tecnológico no desenvolvimento de materiais para células fotovoltaicas. Para tanto, devem ser utilizadas as informações obtidas a partir das técnicas de análise e caracterização das estruturas formadas, sua morfologia e propriedades fotofísicas associadas, em particular. É nesse contexto que se insere este trabalho, utilizando a técnica de *electrospinning* na síntese de CZTS para emprego em células fotovoltaicas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) pela técnica de *electrospinning* a partir de uma solução precursora contendo os sais dos metais e tiourea como fonte de enxofre, a aplicação de tratamento térmico e a caracterização microestrutural e de propriedades fotofísicas dos produtos obtidos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o êxito desta pesquisa, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- obtenção de fibras produzida pela solução precursora por *electrospinning*;
- avaliação da influência da adição de DEA no material final;
- aplicação de tratamento térmico nas fibras obtidas;
- caracterização da microestrutura, com ênfase nas fases cristalinas e sua morfologia;
- caracterização de propriedades fotofísicas por espectroscopia de reflectância difusa.

### 3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- Quanto ao processamento por *electrospinning*, somente foram levadas em consideração variáveis de processo como: tensão aplicada, distância entre o sistema coletor e a agulha, vazão do material. Variações de temperatura e umidade ambiente foram desconsideradas;

- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 CÉLULAS SOLARES

Uma célula solar é um dispositivo que converte diretamente uma radiação eletromagnética em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, ou seja, há a emissão de elétrons da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor, devido à incidência de fótons [10]. As potências elétricas desses dispositivos são tipicamente da ordem de 1,5 W, correspondentes a uma tensão de 0,7 V e uma corrente de 3 A [11]. A figura 4.1 representa um exemplo esquemático de célula solar de filmes finos.

Quando semicondutor está a zero Kelvin ele possui uma banda de valência preenchida por elétrons, uma banda de condução que desocupada e uma banda proibida (*band gap*) entre elas. É necessária uma quantidade mínima de energia para que os elétrons vençam essa barreira de energia e passem da banda de valência para a banda de condução.

O funcionamento básico de uma célula fotovoltaica pode ser explicado recorrendo ao princípio de funcionamento de uma junção *p-n*. Num semicondutor tipo *n*, o número de elétrons livres na camada de valência é maior que o número de lacunas, enquanto que num semicondutor tipo *p* o número de lacunas é maior que a de elétrons livres. Na junção semicondutora *p-n*, há um deslocamento dos elétrons livres do lado *n* para o lado *p*, onde encontram buracos que os capturam. Devido a esse deslocamento, há uma acumulação de impurezas ionizadas negativamente no lado *p* e impurezas ionizadas positivamente do lado *n*, com a formação de um campo elétrico na região da junção. Esse campo elétrico estabelece uma barreira de energia potencial dificultando a passagem dos elétrons livres do lado *n* para o lado *p* e assim atingindo equilíbrio dinâmico.

Se a radiação solar incidente na célula for igual ou maior ao *band gap* do material, ela pode ser absorvida e passa a produzir elétrons livres, que são acelerados pelo campo elétrico da junção gerando uma corrente elétrica. O aparecimento de uma diferença de potencial entre os dois lados da junção iluminada é devido à barreira de potencial originada pela junção *p-n* [12,13].

Ainda que a disponibilidade e toxicidade sejam duas considerações importantes na busca de materiais para a produção de células fotovoltaicas, o semicondutor deve cumprir vários critérios fundamentais adicionais, a fim de permitir uma alta eficiência de uma célula solar, tais como, absorção eficaz de fótons incidentes para gerar pares elétron-buraco e a capacidade de absorver a carga dos fótons antes que haja recombinação.

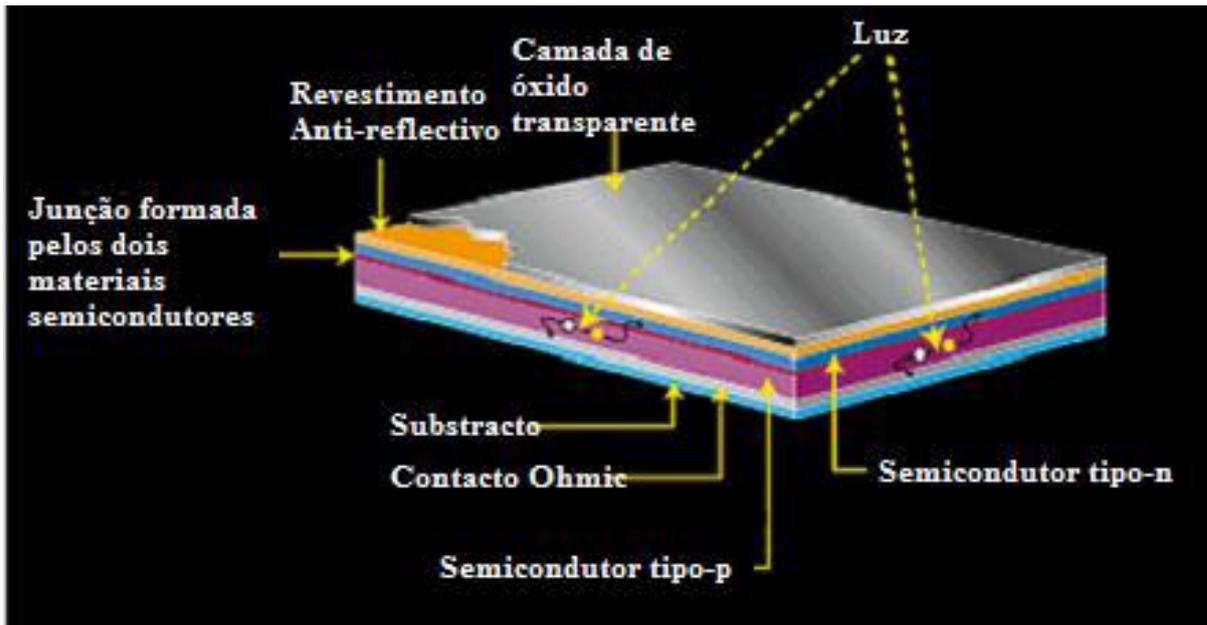


Figura 4.1 Estrutura básica de uma célula fotovoltaica referencial [11].

A eficiência de conversão das células solares é medida pela proporção da radiação solar incidente sobre a superfície da célula que é convertida em energia elétrica através da Equação 4.1 [14]:

$$\eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Onde  $V_{OC}$  é o potencial de circuito aberto (a voltagem gerada quando a resistência de carga é infinita),  $I_{SC}$  é a corrente de curto-circuito (a corrente gerada, quando a resistência de carga é zero) e  $FF$  é o fator de enchimento (definida como

sendo a relação de a potência máxima gerada pela célula dividida por  $V_{OC} \cdot I_{SC}$ .  $P$  é a potencia da radiação incidente.

Para efeito de comparação, a célula é normalmente iluminada com uma massa de ar simulada. É utilizado o espectro AM, AM 0 para aplicações espaciais e AM 1.5 para aplicações terrestres como mostra a Figura 4.2.

O espectro AM0 é aquele incidente do sol do lado de fora da atmosfera da Terra, já o espectro AM 1.5 é aquele incidente do sol a um ângulo de  $48,2^\circ$  ao zênite. A energia de radiação incidente é  $1,367 \text{ W.m}^{-2}$  para o espectro AM0 e  $963 \text{ W.m}^{-2}$  para o espectro de AM1.5 [14].

Como a eficiência depende do produto  $V_{OC} \cdot I_{SC}$ , então existe uma banda proibida de energia ótima para a produção de dispositivos de máxima eficiência. Uma análise detalhada mostra que, para a geração de energia terrestre (espectro AM 1.5), o *band gap* de energia ideal é de 1,5 eV, ou seja, perto dos valores de *band gap* de energia dos semicondutores compostos por CdTe, InP, GaAs, CuInS<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> [2,14]. Na prática, os semicondutores utilizados na fabricação de células solares apresentam um *band gap* de 1 a 2 eV que incluem o silício monocristalino e policristalino [14].

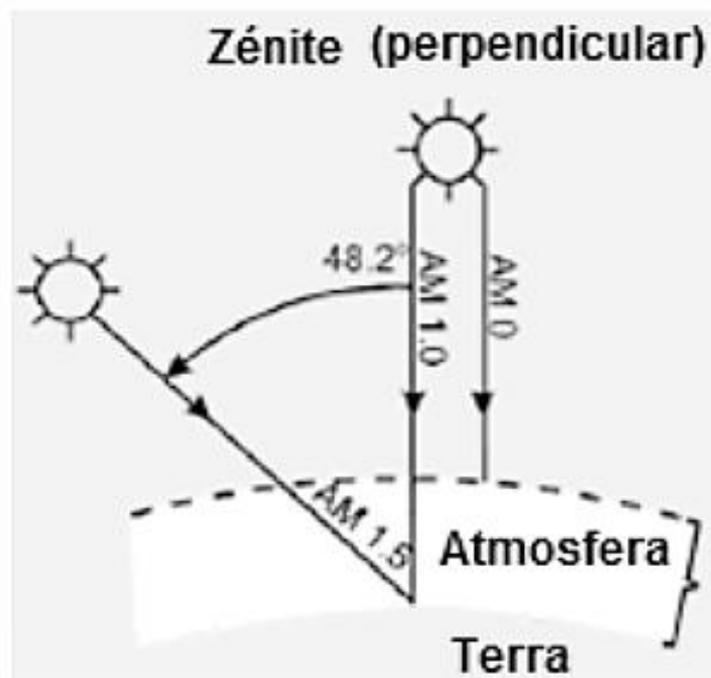


Figura 4.2. Representação do espectro AM 0 e AM 1,5 [14].

Um baixo *band gap* direto promove um alto coeficiente de absorção (ótima absorção da radiação solar e geração de pares elétron-buraco) na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , permitindo uma absorção efetiva com uma camada mais fina de material, se comparado com materiais com *band gap* indiretos, como os de silício cristalino [2]. Além disso, um longo tempo de vida do carregador fóton gerado, ou seja, um longo comprimento de difusão também é desejado. Todos esses fatores têm direcionado pesquisas para a utilização de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) nos dispositivos fotovoltaicos.

#### 4.1.1 Classificação das células fotovoltaicas

As células fotovoltaicas distinguem-se em várias categorias, dependendo da estrutura do material semicondutor e dos processos e tecnologia de fabricação. As células solares são classificadas em três grupos principais [13,14]:

##### Células fotovoltaicas de primeira geração:

As células de primeira geração englobam a tecnologia à base de Si monocristalino e policristalino.

*Silício monocristalino:* As células fotovoltaicas produzidas com esse material possuem alta eficiência de conversão de energia em torno de 25% e constitui 80% do mercado atual. O silício monocristalino possui uma energia de *band gap* indireto de aproximadamente 1,1 eV a temperatura ambiente. O *band gap* indireto resulta em um baixo coeficiente de absorção óptico ( $\alpha = 100 \text{ cm}^{-1}$ ), o que significa que é necessária uma camada de centenas de micrômetros para absorver a maioria da luz incidente ( $> 1/\alpha$ ). É necessário que o silício seja de alto grau de pureza 99,9999% para evitar a recombinação dos portadores de carga. [13,14].

*Silício policristalino:* Possui a desvantagem de apresentar uma menor eficiência de conversão de energia, atingindo valores em torno de 20%, devido à presença de contornos de grão, que criam centros de recombinação de elétrons e buracos. No entanto, os dispositivos fabricados com este material apresentam a vantagem de ter um custo de produção significativamente inferior aos das células à base de silício monocristalino [14].

### Células fotovoltaicas de segunda geração:

As células fotovoltaicas de segunda geração englobam os dispositivos formados por filmes finos de semicondutor que podem ser flexíveis. No entanto, necessitam uma área maior para atingir a mesma eficiência que as células de silício, devido à sua estrutura não cristalina [11,13].

*Silício amorfo (a-Si):* Possui um *band gap* de 1,7 eV, maior que o do silício cristalino, devido à desorganização de sua estrutura que é amorfa. O coeficiente de absorção é da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , o que significa que apenas poucos micrômetros desse material são necessários para absorver a maior parte da energia incidente. A eficiência de conversão obtida para essas células chega a 10% [14,15].

*Disseleneto de cobre e índio (CIS) e disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS):* Formado por elementos dos grupos I, III e IV da Tabela Periódica, que apresentam alta absorção óptica ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) e alta eficiência de conversão de energia chegando a valores em torno de 20%. Esses materiais também são conhecidos por possuírem um *band gap* próximo ao ideal. A maior desvantagem deste material é o alto custo de produção, visto que índio e o gálio são elementos raros na crosta terrestre [14].

*Telureto de cádmio (CdTe):* Com um *band gap* próximo ao ideal de 1,45 eV e um elevado coeficiente de absorção solar de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , as células à base desse material apresenta coeficientes de conversão de energia em torno de 16%. A principal desvantagem desse material esta na elevada toxicidade do cádmio [16].

### Células fotovoltaicas de terceira geração:

Essas células não estão baseadas na tecnologia do Si e geralmente não dependem da típica junção *p-n* para separar os portadores de carga gerados.

*Células solares fotoeletroquímicas:* (células de Grätzel): são células sensibilizadas por corantes nanocristalinos. Estas células utilizam a energia solar como força motriz para promover reações eletroquímicas. O mecanismo destas células é semelhante ao das baterias comuns. As eficiências de conversão de energia ficam entre 5% a 11% [17].

*Células solares orgânicas e de polímeros:* formadas por filmes finos de semicondutores orgânicos como pentaceno, polifenilenos, fulerenos, entre outros. As eficiências das células desses estão em torno de 10% [17].

#### 4.1.2 Desenvolvimento das células fotovoltaicas

A primeira célula fotovoltaica com 1% de eficiência foi construída por William Grylls Adams e Richard Evans Days em 1876 após verificarem que o selênio produzia energia elétrica quando exposto à luz [18]. Já o primeiro dispositivo fotovoltaico para produção de energia, com uma eficiência 5 vezes superior às células solares de selênio existentes na época, foi desenvolvido por Chapin *et al.*, com a produção de uma célula solar de silício cristalino com eficiência de 6% em 1954 [19].

As células solares logo se mostraram uma eficiente alternativa para geração de energia em lugares remotos, sendo aplicadas para alimentar equipamentos de comunicação ou de estações de monitoramento meteorológico, boias de sinalização ou ainda para fornecimento de energia para satélites e veículos espaciais. Em seguida, esta tecnologia foi implementada para uma ampla gama de aplicações, incluindo o fornecimento de energia para os produtos de consumo, como calculadoras eletrônicas, bombeamento de água e iluminação pública, como também para fornecimento de energia nos países em desenvolvimento [20].

Alguns anos mais tarde foram apresentadas as células fotovoltaicas de silício monocristalino com rendimento na ordem dos 10%, sendo que em 1960, a Hoffmann Electronics anunciou células fotovoltaicas de silício com rendimentos na ordem dos 14% [21]. Em 1963, a empresa japonesa Sharp Corporation iniciou a comercialização dos módulos fotovoltaicos de silício.

Em 1970, a crise do petróleo desencadeou mais pesquisas na área da energia solar, que teve como consequência o desenvolvimento de células de filmes finos como CuInSe, CdTe e Si amorfo. Em 1976, David Carlson e Christopher Wronski apresentaram o primeiro trabalho sobre células fotovoltaicas de silício amorfo (a-Si). [21].

Na década de 1990, ocorre uma expansão na produção de células solares de filmes finos com eficiências superiores a 10% [18]. Em 1999, uma nova geração de célula fotovoltaica foi desenvolvida pela Spectrolab Inc. [16], constituída por três junções (GaInP/GaAs/Ge) e uma eficiência de conversão de 32,3 % quanto exposta a uma radiação de 47 suns, ou seja, quando exposta a uma radiação solar 47 vezes superior à utilizada nos testes padrões.

Nos últimos 15 anos, a indústria fotovoltaica tem crescido rapidamente e consumiu a metade da produção mundial de silício policristalino em 2006. Neste mesmo ano, a Nanosolar Inc. anunciou a célula solar com a tecnologia *CIGS* de maior eficiência de conversão até o momento, em torno de 14,5% [23]. Em 2007, ocorre um aumento da produção fotovoltaica mundial em mais de 50%, e em 2008, é divulgado um novo valor recorde de eficiência de conversão solar de 40,8% para células solares de tripa junção [24].

A partir de 2000, a produção mundial da energia fotovoltaica aumentou mais de 30 vezes. Em 2010, a produção de módulos fotovoltaicos mais do que duplicou, com um volume de produção variando entre os 18 e 27 GW [25]. No ano seguinte, a produção atingiu mais de 64 GW, o que seria suficiente para atender as necessidades energéticas de 20 milhões de domicílios. [26].

A Figura 4.3 apresenta a capacidade mundial instalada de células solares, a partir do ano 2000.

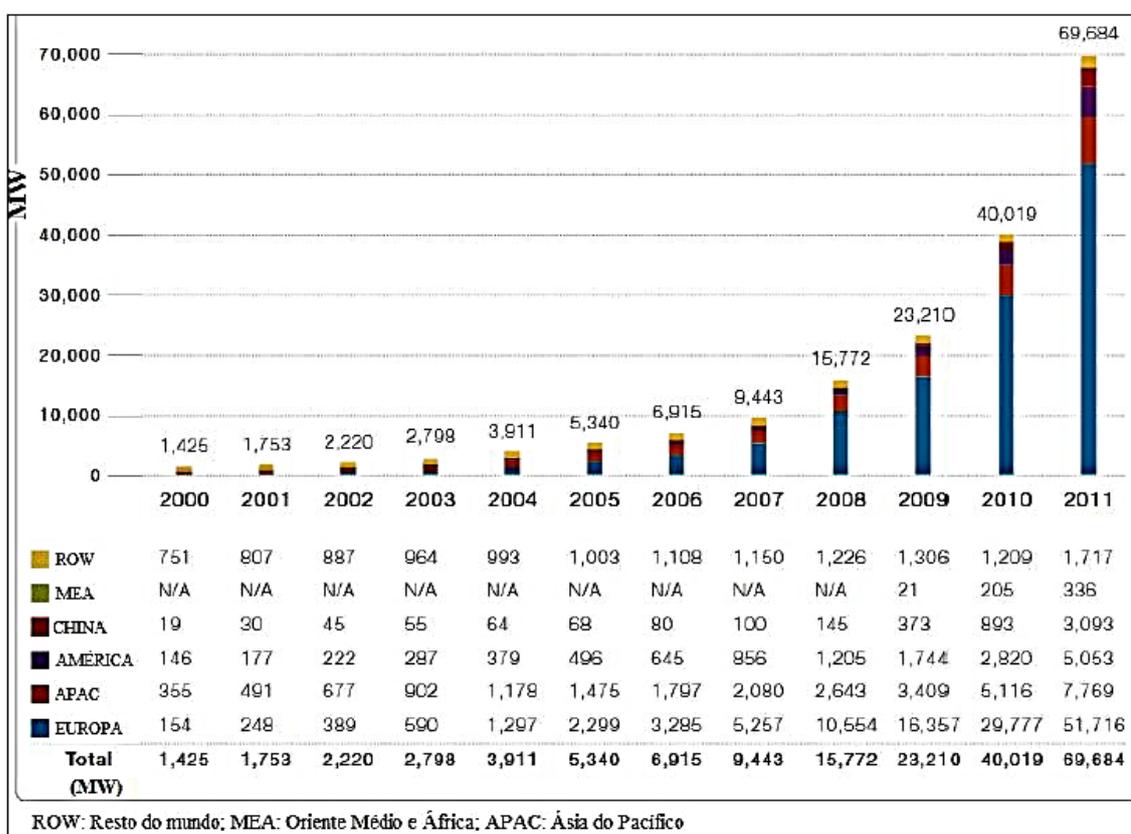


Figura 4.3 Capacidade instalada mundial de células solares: quantitativo acumulado mundial [26].

A Europa lidera a utilização de células solares com uma capacidade instalada de mais de 51GW, representando mais de 75% da produção fotovoltaica mundial de energia até 2011. Junto com países europeus, países da Ásia e Estados Unidos também se destacaram até 2012. Entre alguns dos países que mais investiram em energia solar estão a Alemanha com 24.678 MW, a Itália com 12.754 MW, o Japão com 4.914 MW, a Espanha com 4.400 MW, os Estados Unidos com 4.383 MW e a China com 3.059 MW. [26]. Nos próximos anos, é estimado um crescimento na produção de energia solar na ordem de 20 a 25 GW só na Europa. Além disso, China, Estados Unidos e Japão também se destacam pela contínua expansão deste tipo de fonte de energia [26].

O Brasil possui um elevado potencial para o aproveitamento da energia solar durante todo ano, já que está localizado na região intertropical do continente da América do sul, possuindo uma radiação solar média anual que varia de 1.200 KWh.m<sup>-2</sup> e 2.400 KWh.m<sup>-2</sup>.

## 4.2 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS)

O Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) é uma liga quaternária pertencente à família de compostos I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>. É um mineral encontrado na natureza que possui uma estrutura similar à calcopirita CuInS<sub>2</sub>, com a diferença que metade do In é substituído por Zn e a outra metade por Sn [27]. As diferenças no arranjo e empilhamento dos cátions metálicos, no interior dos espaços vazios tetraédricos, pode dar origem a três estruturas cristalinas diferentes: kesterita (KS), estanita (ST) e mistura primitiva CuAu (PMCA) como apresentado na Figura 4.4 [27].

A kesterita (KS) e a estanita (ST) são estruturas tetragonais de corpo centrado com  $c \approx 2a$ , que podem ser entendidas como duas redes cúbicas de faces centradas de enxofre (FCC), empilhadas uma sobre a outra, onde os átomos de Cu, Zn e Sn ocupam metade das posições tetraédricas dentro da rede FCC. Já a estrutura de PMCA é tetragonal com  $c \approx a$ . A estrutura KS consiste de duas camadas alternadas de cátions contendo Cu e Zn ou Cu e Sn, enquanto que nas estruturas ST e PMCA, uma camada de Cu alterna com uma camada de Zn e Sn. Na ST, os átomos Zn e Sn trocam as suas posições de camada para camada, o que não acontece na estrutura PMCA, permitindo a distinção entre as duas estruturas.

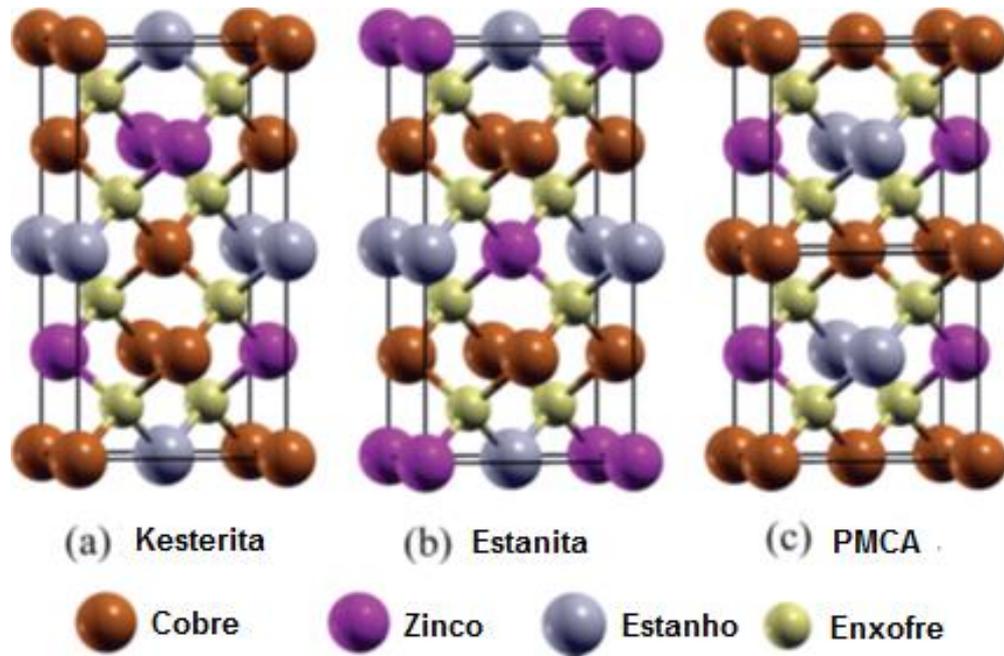


Figura 4.4 Representação das estruturas cristalinas da do  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  kesterita KS (a), estanita ST (b) e PMCA (c) [27].

Em todas estas estruturas, o enxofre FCC determina as dimensões da célula unitária. Como o  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Zn}^{2+}$  são isoeletrônicos e com o alargamento experimental dos picos de difração é um desafio conseguir diferenciar entre as estruturas KS, ST, e PMCA usando difração de raios-x como mostrado na Figura 4.5 [27].

Das três fases do CZTS, a de menor energia total e mais estável é a KS, entretanto as energias de formação da fase KS e ST são próximas, variando entre 3 e 5 meV/átomo, o que indica que estas duas fases poderão coexistir no CZTS. Isto explica a desordem encontrada experimentalmente nos sítios de Cu e Zn [28].

Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (*DFT, Density Functional Theory*) do CZTS mostram que o *band gap* das três estruturas podem divergir em até 0,15 eV. Além do mais, a eficiência da célula solar produzida com uma mistura das três estruturas pode ser limitada, podendo haver aprisionamento dos transportadores carga em domínios onde o elétron ou a energia das lacunas são mais baixos, sugerindo que a maior eficiência da célula só seria atingida para um dispositivo fabricado por uma única fase [29].

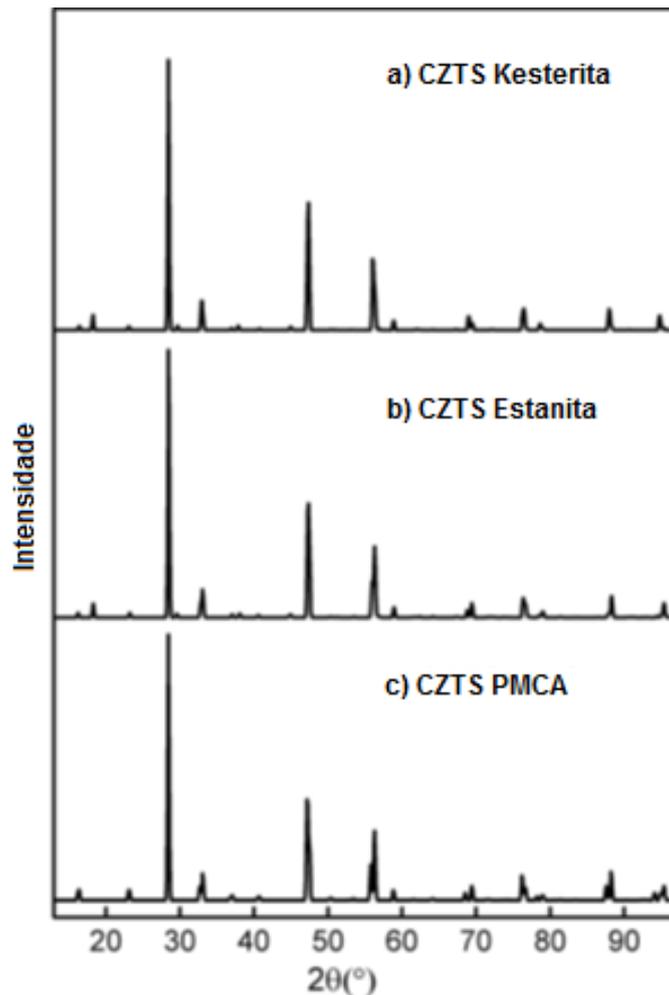


Figura 4.5 Padrões de difração de raios X simulados para as três estruturas CZTS [27].

O CZTS é um candidato promissor para a produção de dispositivos fotovoltaicos devido às suas propriedades ópticas e elétricas. Este material apresenta um *band gap* de transição direta em torno de 1,5 eV, que absorve a radiação da porção mais densa da energia do espectro solar, também possui um alto coeficiente de absorção, na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [3]. Além disso, é um semicondutor do tipo *p*, com uma concentração de portadores de carga de cerca de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , o que é consistente com outros materiais aplicados na tecnologia células solares de filmes finos [30].

A principal vantagem que define CZTS frente aos seus concorrentes é a abundância seus componentes [31]. Cobre, zinco, estanho e enxofre são abundantes na crosta terrestre, comercializados a baixo custo, como também são

componentes de baixa toxicidade. Essas características garantem que o CZTS não será limitado por restrições de material para geração de energia em larga escala [32], tornando-se mais vantajosa do que CdTe, que contém cádmio que tem alta toxicidade e o (CIGS) que contém elementos raros como In e Ga.

Quando incorporado num dispositivo, o CZTS forma uma heterojunção com um semiconductor tipo n que pode ser o sulfeto de cádmio ou sulfeto de zinco, tal como mostrado na Figura 4.6. Há pesquisas no uso de sulfeto de zinco devido à preocupação com a toxicidade do cádmio.

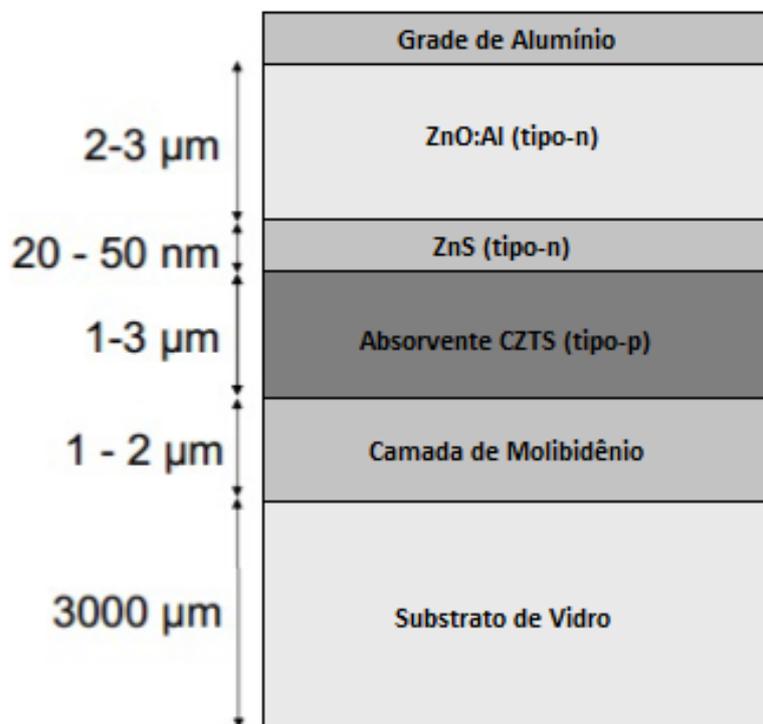


Figure 4.6 Dispositivo fotovoltaico produzido com CZTS [6].

#### 4.2.1 Desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos contendo CZTS

O reconhecimento do efeito fotovoltaico do CZTS foi relatado em 1988 por Ito e Nakazawa [33]. Eles fabricaram um heterodiodo que consistia em um filme fino de óxido de cádmio e estanho, além do CZTS sobre aço inoxidável. Em 1997, Friedlmeier *et al.* [34] fabricaram uma célula solar de filme fino usando uma camada de CZTS, como absorvedor de luz, em contato com um *n*-CdS/ZnO, sendo que a

maior eficiência de conversão de energia obtida foi de 2,3%. Em 1999 Katagiri *et al.* [35] atingiram uma eficiência de conversão de energia de 2,63%. A otimização do processo de sulfurização permitiu um aumento da eficiência para 5,45% em 2003 [36] e depois para 6,7% em 2008 [37].

CZTS foi largamente estudado pela IBM ao longo da última década e tem demonstrado ter grande potencial para a implantação de dispositivos fotovoltaicos em larga escala. Cálculos da eficiência teórica de conversão de energia para CZTS determinaram que a eficiência máxima de conversão é de 32,2% [38]. A IBM está liderando o desenvolvimento de CZTS com uma eficiência máxima real de 12,6% [39]. A atual meta de eficiência para CZTS é entre 12% e 15%, o que deve garantir a fabricantes células eficientemente viáveis para o mercado. A Figura 4.7 mostra a evolução da eficiência de conversão de energia de células solares baseadas em CZTS.

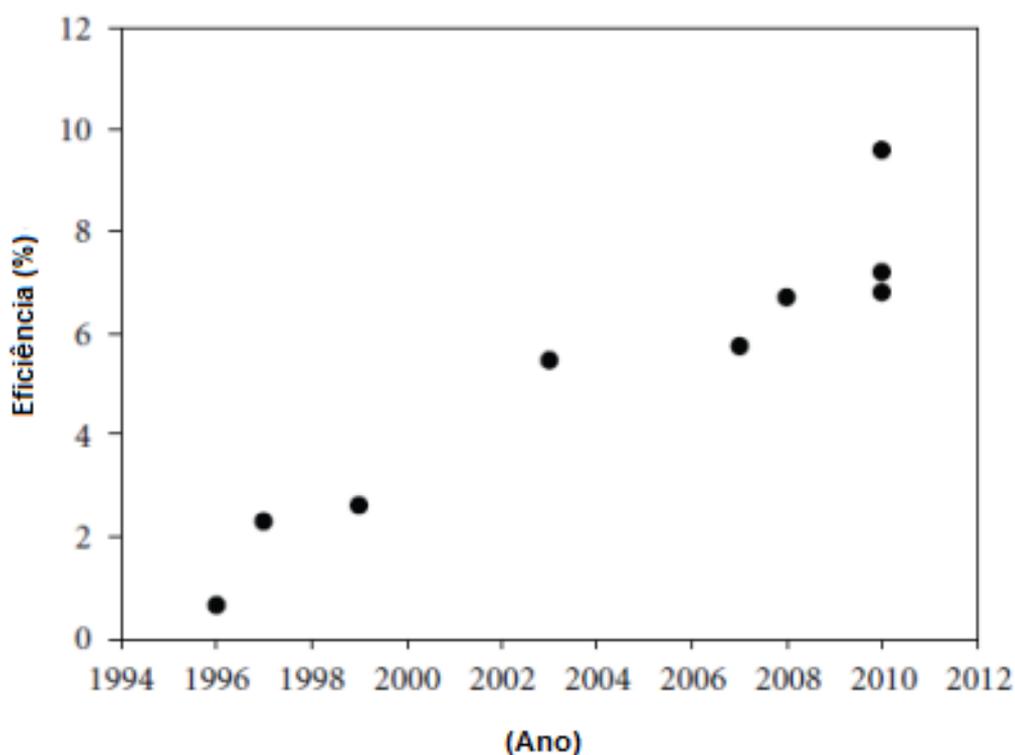


Figura 4.7 Evolução da eficiência de conversão de energia de células solares de filmes finos com CZTS como camada absorvente [6].

#### 4.2.2 Defeitos na fase CZTS

As CIGS são dopadas por defeitos intrínsecos e não há indicação de que seja diferente para CZTS. Quase não há dados experimentais disponíveis sobre defeitos em CZTS. Em geral, os defeitos são investigados por fotoluminescência em baixa temperatura (PL), espectroscopia de admitância e ressonância paramagnética (EPR).

Não há estudos publicados sobre defeitos em CZTS por admitância. Os estudos com ressonância mostram apenas picos largos relacionados com o cobre (II), semelhante ao encontrado para (CIGS) [40-44]. A maioria dos estudos disponíveis por fotoluminescência mostram picos largos, indicando potenciais flutuantes, neste caso as emissões PL são deslocadas em energia e não é possível obter dados de defeitos com estes resultados. É necessário obter picos estreitos que podem ser associado às transições par doador-receptor [45]. As únicas medidas obtidas por PL com picos estreitos foram para amostras de CZTS ricas em cobre, assim como acontece para as CIGS [46,47]. Uma transição doador-acceptor em CZTS rico em cobre foi observada, o que significa que os efeitos envolvidos nessa transição devem ser superficiais (10 meV ou menor). A emissão excitônica cessa rapidamente e não é visível acima de 20K [46,47].

Há alguns estudos teóricos sobre defeitos em CZTS, com base na Teoria do Funcional da Densidade que possui limitações para prever os níveis de defeitos [48,49]. Segundo as investigações teóricas, o defeito de menor energia de formação é o receptor  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Outros defeitos receptores de baixa energia de formação são  $\text{Cu}_{\text{Sn}}$  e a vacância de Cu. Geralmente, os defeitos doadores apresentam energias de formação maiores, entre eles, os mais prováveis são o  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  e a vacância de S [50]. Os defeitos receptores podem explicar o fato de que o CZTS seja um semicondutor tipo-p. Não há referências de CZTS tipo-n.

A estequiometria ideal para o CZTS corresponde as proporções de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  e  $\text{Zn}/\text{Sn}$  igual a 1. No entanto, é relatado que CZTS com uma composição levemente pobre em Cu e rica em Zn mostram relativamente melhor desempenho, incluindo maior eficiência de conversão de energia em comparação com amostras de CZTS estequiométricas [39,51]. O intervalo típico de composição para um dispositivo de mais alto desempenho é  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$  entre 0,8 e 0,9, e  $\text{Zn}/\text{Sn}$  entre 1,1 e 1,5 [52].

O menor desempenho do CZTS pobres em Zn é devido à segregação de fases condutoras, tais como  $\text{Cu}_x\text{S}$  ou  $\text{Cu}_x\text{SnS}_y$ . O aumento da eficiência do CZTS Cu-pobre e Zn-rico é observado, pois a composição Cu-pobre aumenta a formação de vacâncias de Cu, o que dá origem a receptores superficiais no CZTS. Já uma condição Zn-rico suprime a substituição de Cu nos sítios Zn, além de outras de fases com baixo *band gap* (CTS), mas inevitavelmente leva a formação do resistivo ZnS que também tem efeito prejudicial nos dispositivos. [49].

### 4.2.3 Fases secundárias

Os diferentes métodos utilizados para a síntese de CZTS têm encontrado dificuldades para obter a formação de CZTS puro, visto que este material é uma liga quaternária. Impurezas binárias, ternárias e quaternárias são formadas mais facilmente que o CZTS, tornando a formação do CZTS puro um grande desafio. Dessa forma fases secundárias podem ser observadas em praticamente todos os métodos de síntese. Assim, a estabilidade termodinâmica para crescimento de CZTS em condições estequiométricas (2:1:1:4) é pequena levando à formação de fases secundárias [49,53,54].

Como exemplo, a Figura 4.8 mostra um diagrama de fases ternário  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{SnS}_2$ – $\text{ZnS}$  à 670 K para a formação de CZTS. É possível observar que basta um pequeno desvio da região quimicamente estável para que haja a formação de fases secundárias como o  $\text{Cu}_2\text{S}$ , o  $\text{ZnS}$ , o  $\text{SnS}_2$  e o  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS).

Um mecanismo de reação foi proposto, sem investigar profundamente a influência de fases intermetálicas de baixa temperatura, onde fases binárias e ternárias estão envolvidas como mostra a Equação 4.2. [55].



Equação (4.2)

Alguns dos principais subprodutos encontrados na formação do CZTS são  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cu}_x\text{SnS}_y$  (CTS) [54,55]. Até mesmo simples misturas de cobre-estanho são conhecidas por formar vários tipos de sulfetos diferentes (CTS)

incluindo  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ , e  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$  [56]. Todos estes sulfetos são semicondutores, com diferentes coeficientes de absorção e valor de *band gap* direto de energia. A sua presença pode alterar as propriedades eletrônicas e desempenho fotovoltaico dos filmes de CZTS.

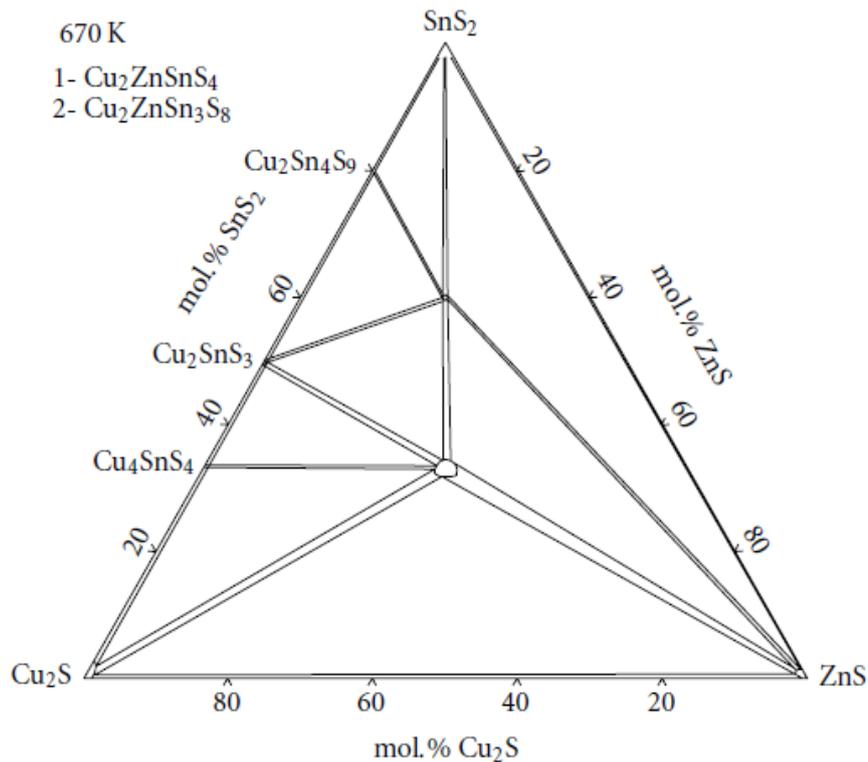


Figure 4.8 Diagrama de fases do sistema SnS-Cu<sub>2</sub>S-ZnS [6].

Quando formadas, as fases  $\text{Cu}_x\text{S}$  podem ser facilmente removidas com tratamento de KCN [57]. A fase ZnS também pode ser removida com tratamento químico de HCl diluído [58].

Fases secundárias têm vários efeitos sobre o desempenho do dispositivo fotovoltaico. Segundo Mendis *et al.* [59], se elas são de um material de alto *band gap*, tal como ZnS, o volume do material absorvente com o *band gap* ideal é reduzido, para uma célula fotovoltaica de única junção, por consequência corrente de curto-circuito também diminui.

Outro efeito é o deslocamento da banda (tipo I vs tipo-II) na heterointerface, entre CZTS e a fase secundária. Para uma heterointerface tipo I, os carregadores

estão presos dentro de um semicondutor de menor *band gap*. Se o menor *band gap* é o da fase secundária, a eficiência da separação dos carregadores e coleta de carga é reduzida. Por outro lado, heterointerfaces tipo II são barreiras resistivas para um carregador tipo (elétrons-buracos) e um poço de potencial para outro tipo de carregador.

Se a interface é uma barreira resistiva para a minoria dos elétrons carregadores num CZTS tipo-*p*, então a localização da fase secundária dentro da camada absorvente é importante. A fase secundária precipitada dentro da região da carga espacial (região de depleção) idealmente deveria ser uma maior barreira resistiva, a fim de aumentar a resistência de derivação (*shunt*) do dispositivo. No entanto, fases secundárias dentro de uma região de quase-neutralidade deveriam ser barreiras menos resistivas, de modo que a resistência é pequena e os impactos negativos sobre a separação dos carregadores é reduzida.

Qualquer incompatibilidade de rede entre o CZTS e a fase secundária dará origem a estados de interface dentro do *band gap* (por exemplo, devido às ligações erráticas) e um menor tempo de vida do carregador (limitada recombinação Shockley-Read-Hall).

O aumento na perda dos transportadores na interface CZTS/fase secundária é alimentado por carregadores difundidos a partir da massa (*bulk*) a uma taxa governada pela velocidade de recombinação interfacial. Interfaces com grandes velocidades de recombinação são, portanto, fortes dissipadores para carregadores e reduzem a eficiência do dispositivo.

ZnS e CZTS, por exemplo, têm parâmetros de rede semelhantes, de modo que uma interface coerente pode ser formada por orientações cristalinas adequadas [60]. Neste caso, espera-se que a interface CZTS/ZnS tenha uma baixa velocidade de recombinação. No entanto, várias outras fases secundárias têm estruturas cristalinas que diferem do CZTS tetragonal. Por exemplo, o Cu<sub>2</sub>S tem estrutura cristalina monoclinica à temperatura ambiente e o CuS estrutura cristalina hexagonal [61]. Portanto, é provável que formem interfaces incoerentes com altas velocidades de recombinação.

Mendis *et al.* [59] mostraram que as heterointerfaces CZTS/CTS e CZTS/ZnS têm várias velocidades de recombinação menores que a velocidade de difusão de massa, enquanto a velocidade de recombinação para uma heterointerface de

CZTS/SnS é alta. Estas observações são consistentes com as diferenças relativas nas estruturas cristalinas entre CZTS e as fases secundárias analisadas.

Fases secundárias com uma estrutura cristalina semelhante à CZTS são susceptíveis a formar heterointerfaces com tensão interfacial mínima e, por conseguinte, têm baixas velocidades de recombinação. A precipitação dessas fases ao longo de contornos de grãos na matriz CZTS leva à passivação do contorno de grão. Sabe-se que contornos de grão têm um efeito prejudicial no desempenho de dispositivos fotovoltaicos [62,63]. O trabalho de Mendis *et al.* sugere que a passivação dos contornos de grão poderia ser alcançado no CZTS com precipitação de certas fases secundárias para melhorar o desempenho dos dispositivos.

#### 4.2.4 Difração de raio X em CZTS

Como relatado na seção 4.2.3, é muito difícil distinguir as diferentes fases do CZTS por difração de raio X (DRX). O mesmo problema também ocorre para a identificação de algumas fases secundárias.

Quando presentes, as fases  $Cu_xS$  e  $Sn_xS_y$  (SnS,  $SnS_2$ ,  $Sn_2S_3$ ) são facilmente identificadas por DRX, porque seus picos de difração são claramente distintos do CZTS. Já a identificação simultânea por DRX do ZnS e do CZTS é difícil ou mesmo impossível, visto que a estrutura cristalina mais provável do ZnS é a cúbica, com os parâmetros de rede muito próximos da célula do CZTS e seus picos variam em apenas  $0.2^\circ$  no DRX.

Entre as diferentes fases de  $Cu_xSn_yS_z$  (CTS), algumas das principais são a  $Cu_2SnS_3$ -tetragonal,  $Cu_2SnS_3$ -cúbica e  $Cu_2SnS_3$ -ortorrômbica, das quais a fase tetragonal apresenta o mesmo problema que o ZnS para ser detectado por DRX.

A Figura 4.9 apresenta a comparação dos difratogramas do CZTS, do CTS e ZnS, onde é possível inferir uma complexidade de sobreposições de picos, tornando praticamente impossível diferenciar estas fases pela técnica de DRX [56,64,65]. A Tabela 4.1 apresenta os principais picos de DRX de alguns dos principais subprodutos binários e ternários que podem ser formados na produção CZTS.

Neste cenário, a espectroscopia Raman tem se mostrado uma importante ferramenta complementar para a identificação de possíveis subprodutos, ainda que

ocorram sobreposições de algumas bandas do CZTS com bandas de algumas fases secundárias [54,55,65].

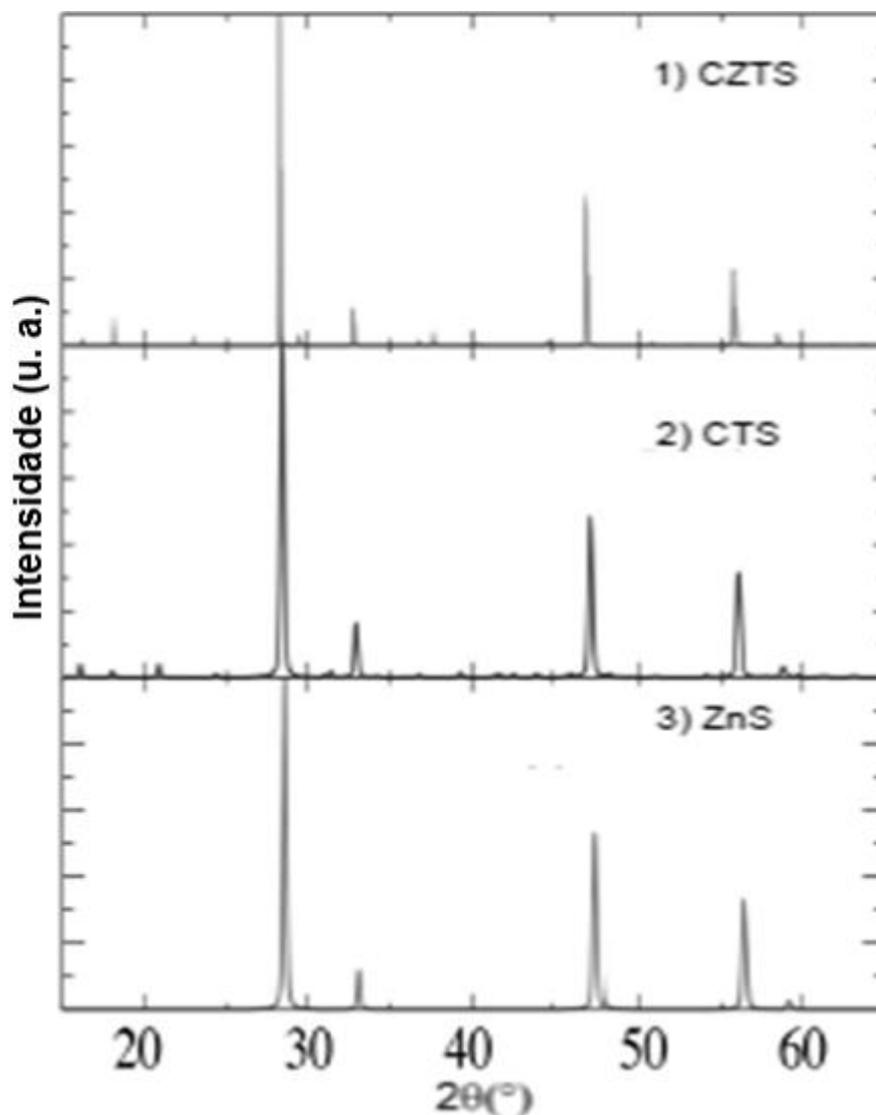


Figura 4.9. Difratogramas de raio-X dos sulfetos CZTS, CTS e ZnS [64].

#### 4.2.5 Espectroscopia Raman em CZTS

O espectro Raman do CZTS, obtido experimentalmente, pode apresentar bandas em 143, 166, 267, 287, 338 e 660  $\text{cm}^{-1}$  [55,54,66-68]. Estes valores diferem levemente dos valores teóricos calculados para os modos de vibração das diferentes fases de CZTS, como se pode verificar da Tabela 4.2

Os dois modos vibracionais mais intensos, geralmente observados experimentalmente, aparecem nas frequências 287 e 338  $\text{cm}^{-1}$ . Com base na teoria

de grupos e simetria do cristal, eles correspondem ao modo de simetria A para a kesterita, A1 para a estanita e A2 para PCMA [69].

Tabela 4.1 Picos de DRX do CZTS e algumas possíveis fases secundárias [56].

ZnS		Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>		Cu <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>7</sub>		Cu <sub>3</sub> SnS <sub>4</sub>		Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>		CuS		Cu <sub>2</sub> S		SnS		SnS <sub>2</sub>	
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
																22.9	38
				24.2	10			26.3	80							26.4	50
								26.7	100								
							27.3	100		27.1	14						
							27.6	14	27.8	50	27.7	30					
28.4	100	28.5	100	28.5	100	28.4	75	28.6	45			28.2	27				
				29.7	15			30.1	16	29.3	65						
						30.9	100	30.9	45							31.1	49
										31.8	100					31.4	100
32.9	9									32.9	55			32.1	100		
33.0	9	33.0	14					33.6	45								
				34.5	90							37.4	88				
				37.7	20			37.8	25							38.6	33
								39.8	30								
														41.9		52	
				45.2	50							45.8	100				
								46.6	50								
47.3	38	47.3	48							47.8	25						
								47.2	20	47.9	75						
							48.2	80				48.5	88				
				49.5	100												
								50.4	25								
								50.6	50							50.0	20
				51.9	20	51.9	50									50.4	18
										52.7	35					52.5	15
												53.7	45			55.0	15
56.1	21	56.1	30														
56.2	17																
								57.0	35								
				58.0	15												
				58.8	10					58.7	16						
										59.4	35						

A espectroscopia Raman se tornou uma ferramenta complementar fundamental no estudo da síntese de CZTS, pois através desta técnica, é possível identificar fases secundárias com estrutura cristalina semelhante ao CZTS, o que era difícil determinar com base nos difratogramas deste material. Como exemplo é possível citar o ZnS que pode ser identificado através das frequências 347 e 694 cm<sup>-1</sup> [49]. As fases Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> podem ser identificadas nas frequências de 295-303 e 355 cm<sup>-1</sup> [54,56]. Outras fases como o ZnO apresenta picos nas frequências de 565 a 569 cm<sup>-1</sup> [52], o SnS em 160, 190 e 220 cm<sup>-1</sup>, o SnS em 215 cm<sup>-1</sup> [55,56], o SnO<sub>2</sub> em 475 e o 632 e 774 cm<sup>-1</sup> [70] e o Cu<sub>2</sub>O é em 267 e 475 cm<sup>-1</sup> [54].

Tabela 4.2 Valores teóricos dos modos de vibração das fases do CZTS [65].

Kesterita			Estanita			PMCA			Experimental	
Simetria	Frequência		Simetria	Frequência		Simetria	Frequência		Raman	IR
A	340.04		A <sub>1</sub>	334.08		A <sub>1</sub>	334.42		338.00	
	284.30			277.12			299.25		287.00	
	272.82		A <sub>2</sub>	263.11		A <sub>2</sub>	266.13			
B (TO LO)	355.80	374.05	B <sub>1</sub>	291.12		B <sub>1</sub>	61.17		368.00	
	309.56	313.19		74.17			291.18			316.00
	238.48	254.73	B <sub>2</sub> (TO LO)	360.12	370.63	B <sub>2</sub> (TO LO)	341.77	356.57		
	166.65	168.21		277.08	291.82		278.85	288.88		168.00
	98.82	98.83		149.69	150.91		148.63	149.90		
86.70	87.51		95.85	95.86		87.21	87.26		86.00	
E (TO LO)	351.55	366.35	E (TO LO)	346.01	364.87	E (TO LO)	336.98	357.95	351.00	351.00
	281.07	293.44		264.37	275.52		277.85	284.12		293.00
	250.26	257.85		235.41	246.58		234.77	247.02	252.00	255.00
	150.53	151.05		161.68	162.63		164.81	166.56		143.00
	105.93	106.00		97.34	97.38		86.29	86.32		
	83.64	83.65		78.39	78.73		73.26	73.86		68.00

#### 4.2.6 Métodos de síntese

A composição, a morfologia e as propriedades elétricas dos filmes de CZTS podem ser ajustadas dependendo do método de síntese utilizado. Não há consenso sobre qual seria o melhor método de síntese do CZTS, várias técnicas são exploradas e documentadas na literatura. Até agora, a maioria das sínteses de filmes finos de CZTS estão baseadas em diferentes formas de interdifusão e sulfurização de camadas empilhadas de Cu/Zn/Sn que foram pulverizadas ou evaporaram sobre vidro ou substratos de vidros revestidos com Mo [56].

Além de se buscar a formação de CZTS de alta pureza alguns estudos também têm se concentrado em buscar métodos de síntese, mais simples e baratos. No entanto, na maioria dos métodos utilizados, ainda há grande consumo de energia, necessidade de utilização de alto vácuo ou então atmosferas controladas contendo gases como H<sub>2</sub>S e N<sub>2</sub>. A fim de evitar a etapa de sulfurização também há estudos sobre a formação de CZTS utilizando os sais dos metais em solução aquosa ou alcóolica e tiourea como fonte de enxofre [71-75].

As técnicas de síntese do CZTS podem ser classificadas em duas categorias: as técnicas que utilizam vácuo e as que não utilizam vácuo.

#### 4.2.6.1 Métodos de deposição em vácuo

Técnicas de fabricação baseadas em vácuo normalmente envolvem a deposição dos átomos que constituem o composto de CZTS sobre um substrato por *sputtering* ou evaporação/coevaporação, em condições controladas de pressão e temperatura. Estas técnicas apresentam a vantagem de controlar facilmente a composição química e normalmente têm uma boa reprodutibilidade.

##### Evaporação Catódica ou Sputtering

*Sputtering* é um processo pelo qual os átomos são ejetados a partir de um material alvo sólido, devido ao bombardeio do alvo por partículas energéticas, como átomos ou íons. Um filme fino é formado pelos átomos ejetados sobre um substrato.

Uma técnica de pulverização em argônio atômico (*atomic beam sputtering*) foi reportada pela primeira vez em 1988 por Ito e Nakazawa [76]. Eles realizaram a deposição de filmes finos de CZTS, a partir da composição estequiométrica dos seus elementos.

Em 2003, Seol *et al.* [77] utilizaram  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ZnS e  $\text{SnS}_2$  como precursores para depositar filmes finos e amorfos de CZTS sobre um substrato de vidro, a temperatura ambiente, pela técnica de pulverização *RF* (*Radio Frequency magnetron sputtering*). As amostras foram posteriormente recozidas em atmosfera de  $\text{Ar} + \text{S}_2(\text{g})$ , resultando numa relação estequiométrica de Cu/Zn/Sn, mas deficiente em S. Este problema foi resolvido com mais uma etapa de tratamento térmico em atmosfera de  $\text{S}_2$ , a uma temperatura acima de  $200^\circ\text{C}$ . Nesse trabalho, também foi verificado que a composição do filme foi afetada pela energia de pulverização *RF*.

Um sistema de vácuo, combinado com a técnica de pulverização *RF*, mais um processo de sulfurização em  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , a  $580^\circ\text{C}$ , foi utilizado por Jimbo *et al.* [78]. Foram utilizados como precursores o Cu de ZnS, e SnS. Tanto a qualidade quanto a reprodutibilidade dos filmes CZTS foram significativamente melhoradas por este método, atingindo uma eficiência de conversão de energia de 5,7%.

Katagiri *et al.* [79] demonstraram que uma boa mistura dos precursores foi atingida com um substrato em rotação durante o processo de *sputtering*. As amostras foram posteriormente recozidas a  $580^\circ\text{C}$  em  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{N}_2$ . Uma investigação detalhada da estequiometria do produto formado foi realizada relatando pela primeira vez, que uma melhor eficiência de conversão é atingida com uma

composição rica em Zn e pobre em Cu. Além disso, ao eliminar as impurezas de óxido nos filmes de CZTS a eficiência das células solares foi melhorada para 6,7 %.

Tanaka *et al.* [80] depositaram camadas metálicas Sn e Zn por *DC-sputtering* e Cu por *RF-sputtering*, formando filmes finos de CZTS estequiométrico, com o substrato à uma temperatura acima de 400°C. Perdas significativas de Zn foram observadas para temperaturas acima de 450°C.

Fairbrother *et al.* [55] utilizaram a técnica *DC magnetron sputtering* para depositar os precursores empilhados Sn/Cu/Zn. Filmes ricos em Zn e pobres em Cu foram preparados pelo recozimento dos precursores metálicos, em um ambiente contendo enxofre e estanho. As fases secundárias foram estudadas por DRX e Raman em função da temperatura de recozimento. A formação de ZnS foi observada a 300°C, a formação de fases binárias de Cu-S a 450°C e SnS a 500°C. Além disso, os autores sugeriram que uma reação sólido-liquido-gás ocorreu, envolvendo a mistura eutética Cu<sub>2</sub>S-SnS, evitando a formação de Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> e outras fases relacionadas. A temperatura de 550°C foi determinada como a melhor condição de formação para o CZTS por este método.

Yoo e Kim [81] investigaram a influência do teor de Cu sobre a estrutura e morfologia dos filmes de CZTS. Os resultados indicaram que uma composição rica em Cu ou de Cu estequiométrica iria conduzir à formação de Cu<sub>2-x</sub>S nos filmes, enquanto que uma composição pobre em Cu favoreceu a formação de filmes com superfície lisa.

Liu *et al.* [82] relataram filmes de CZTS com alto coeficiente de absorção de luz ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Os filmes foram sintetizados por um método de pulverização com *DC*, utilizando como fonte alvo uma mistura dos metais de Cu/Zn/Sn, com composição estequiométrica e uma etapa de sulfurização. A formação das fases secundárias Cu<sub>2-x</sub>S e Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> também foram observadas.

Uma abordagem semelhante foi realizada por Momose *et al.* [83], onde Cu, Zn e Sn e foram simultaneamente depositados por *sputtering*. Após uma sulfurização rápida (7min) a 590°C, foram obtidos filmes finos de CZTS com uma eficiência de 3,7% como célula fotovoltaica.

### Deposição por evaporação térmica

O princípio da deposição por evaporação térmica está baseado na evaporação de um material alvo pela temperatura e sua condensação sobre um substrato.

A síntese de filmes finos de CZTS por evaporação térmica foi primeiramente relatada por Friedlmeier *et al.* em 1997 [6]. Eles observaram que a composição do filme e o tamanho de grão dependem fortemente da temperatura do substrato [84]. Além disso, verificaram que a resistividade elétrica dos filmes pode variar de 1 a 100 ohm.cm, quando os filmes foram tratados com uma solução de KCN [85].

Katagiri *et al.* [86] utilizaram um método de evaporação por feixe de elétrons para depositar camadas sequenciais de Cu/Sn/Zn em um substrato a 150°C em alto vácuo. Os filmes precursores foram posteriormente recozidos, em uma atmosfera contendo enxofre (N<sub>2</sub> + 5% de H<sub>2</sub>S), a 500°C para formar o composto de CZTS. A célula solar correspondente apresentou uma eficiência de 0,66%.

A evaporação simultânea de Cu, Zn, Sn e S foi relatada por Tanaka *et al.* [87], resultando na formação do CZTS com orientação preferencial ao longo do plano (112). Já Oishi *et al.* [88] mostraram que a orientação do crescimento do filme de CZTS é induzida pela temperatura.

Babichuk *et al.* [67] formaram filmes através do recozimento de camadas de sulfetos de Cu, Zn e Sn em diferentes atmosferas. Eles obtiveram a formação preferencial de CZTS na forma de Kesterita e Cu<sub>2-x</sub>S como fase secundária. Fases secundárias de zinco e estanho não foram encontradas.

Wang *et al.* [89] realizaram a deposição simultânea de Cu, Zn, Sn, e S sobre substrato a 110°C, por um método de evaporação rápida, com tempo de recozimento de apenas alguns minutos a 550°C. A célula solar deste material apresentou uma eficiência de conversão de 6,8% e a análise das propriedades elétricas do dispositivo fotovoltaico indicou que o desempenho da célula foi limitado por altas resistências e altas cargas de recombinação.

Um método similar baseado em deposição rápida de filmes finos de CZTS (16 min) foi relatada por Schubert *et al.* [90]. ZnS, Sn, Cu, e S foram evaporados simultaneamente sobre substrato de Mo/SLG, a 550°C e sob vácuo. A composição do filme precursor rico em cobre resultou na formação da fase secundária Cu<sub>2-x</sub>S.

No entanto, CZTS estequiométrico foi obtido com um posterior tratamento químico em KCN. Uma eficiência de conversão de 4,1% foi atingida pela célula eletroquímica de filme fino deste material.

Outra técnica que vem sendo explorada para a produção de CZTS é a deposição a vácuo por laser pulsado [91-93] ou ainda *sputtering* (Cu/Sn) associado à evaporação híbrida de Zn/S [94]. Como exemplo, o trabalho de Pawar *et al.* [95] onde foi empregada uma técnica de deposição a vácuo por laser pulsado para a produção de CZTS. O efeito do laser na propriedade estrutural, morfológica e óptica foi investigado. O estudo revelou que a cristalinidade do filmes aumenta com o aumento da energia do laser até certo valor (e.g., 2,5 J/cm<sup>2</sup>).

#### 4.2.6.2 Métodos de deposição sem vácuo

Os métodos de obtenção de CZTS, que não utilizam vácuo, vêm sendo desenvolvidos para diminuir o custo de produção deste material. Estes métodos incluem *spray*-pirólise, deposição eletroquímica e *spin coating*, entre outras. Estas técnicas, agora estudadas para a produção de CZTS, já eram investigadas para preparação semicondutores de filmes finos de CIGS e CdTe.

##### Deposição por *spray*-pirólise

*Spray* pirólise é um processo pelo qual um filme fino é depositado pela pulverização de uma solução, sobre uma superfície aquecida, onde os componentes reagem para formar um composto químico.

A síntese de filmes finos de CZTS por *spray*-pirólise foi reportada por Nakayama e Ito [96] em 1997. A solução precursora que consistia em CuCl, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> e tiourea, dissolvida em uma mistura água/etanol, foi pulverizada sobre o substrato de SLG a temperaturas de 280°C a 360°C. Os filmes depositados foram consideravelmente deficientes em enxofre, entretanto, o recozimento dos filmes a 550°C em uma atmosfera de argônio mais 5% de H<sub>2</sub>S levou os filmes a uma composição estequiométrica. Desde então, uma abordagem semelhante tem sido usada por outros grupos de pesquisa para a fabricação de filmes finos de CZTS.

Kamar *et al.* [97] estudaram o efeito da temperatura do substrato e o tempo de pulverização sobre a cristalinidade dos filmes de CZTS. A melhor cristalinidade foi

obtida a 340°C, além disso, a orientação preferencial ao longo do plano (112) também foi observada nos filmes.

O efeito da temperatura do substrato, o valor do pH e a composição da solução precursora, sobre a cristalinidade e a morfologia do CZTS, também foi investigada por Kumar *et al.* [98]. Os resultados mostraram que o CZTS com boa cristalinidade foram obtidos com o substrato a temperaturas de 370°C a 410°C e com a solução precursora num pH de 4,5. No entanto, fases secundárias, como ZnS, também foram observadas.

O mesmo grupo ainda estudou o efeito da concentração do sal de cobre e da tiourea na formação de CZTS [99]. Eles observaram que uma solução contendo 0,009 mol.L<sup>-1</sup> de sal de cobre, 0,0045 mol.L<sup>-1</sup> de sal de zinco, 0,005 mol.L<sup>-1</sup> de sal de estanho e 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de tiourea promovia a formação de CZTS próximo do estequiométrico. Além disso, atribuíram o valor do *band gap* do material formado de 0,97 eV à contaminação de CTS e para um valor de 1,98 eV e 2,4 eV atribuíram à contaminação de Cu<sub>x</sub>S e SnS<sub>2</sub>, respectivamente.

Espindola-Rodriguez *et al.* [52] estudaram o efeito da concentração dos precursores na formação de CZTS e mostraram que, com soluções somente pobres em Cu, há a formação de fases distorcidas de CTS e/ou CZTS, por outro lado, em condições somente ricas em Zn, há a formação de ZnS. Assim, é necessário que as soluções precursoras sejam Zn-ricas e Cu-pobres para formação de um CZTS de alto desempenho.

Prabhakar e Nagaraju [100] utilizaram a técnica de *spray*-pirólise ultrassônica para depositar filmes finos de CZTS sobre substrato de SLG. Filmes de CZTS, com a estrutura kesterita, foram obtidos à temperatura de 340°C.

### Spin-coating

Nesta técnica, uma pequena quantidade de material solução é aplicada sobre o centro de um substrato que gira e espalha a solução por força centrípeta.

Tanaka *et al.* [101] sintetizaram filmes de CZTS por *spin-coating* utilizando uma solução precursora contendo sais de acetato de cobre (II), zinco (II) e cloreto de estanho (II) dissolvidos em 2-metoxietanol. Monoetanolamina foi adicionada à solução como estabilizante. Os filmes de CZTS foram formados pelo recozimento do filme precursor em atmosfera de H<sub>2</sub>S a 500°C.

O efeito da composição química da solução precursora sobre as propriedades morfológicas e ópticas foram investigadas pelo mesmo grupo de pesquisa [102]. Grãos grandes foram observados em filmes obtidos pela solução precursora Cu-pobre ( $Cu/(Zn+Sn) < 0,8$ ). O *band gap* dos filmes pobres em Cu foram maiores, comparado aos filmes ricos em Cu. A maior eficiência de conversão medida para a célula solar foi de 2,03%.

Pawar *et al.* [103] estudaram o efeito do agente complexante citrato trissódico, adicionado à solução precursora, sobre a estrutura, morfologia e composição dos filmes de CZTS. Os resultados mostraram que a cristalinidade dos filmes foi melhorada com o uso do agente complexante. No entanto, se observou irregularidades na superfície dos filmes, se comparado com filmes depositados sem agente complexante.

Uma abordagem similar foi utilizada por Liu *et al.* [104], que empregaram etil xantato para facilitar a formação de uma solução precursora homogênea usada para a deposição do CZTS.

Fischereder *et al.* [105] depositaram filmes CZTS por *spin-coating*, através de uma solução precursora contendo sais de cobre (I), zinco (II), estanho (IV) e tioacetamida em piridina. Eles observaram que a formação do composto CZTS ocorreu à baixa temperatura, em torno de 105°C. A energia de *band gap* dos filmes variaram entre 1,41 e 1,81 eV, possivelmente devido à mudança da temperatura de recozimento. Esta diferença foi relacionada à coexistência de fases secundárias no filme recozido a baixas temperaturas.

Um filme de CZTS, sem a etapa de sulfurização, foi produzido por Park *et al.* [71], através de uma solução precursora contendo  $CuCl_2$ ,  $(C_2H_3O_2)_2Zn$ ,  $SnCl_2$  e tiourea dissolvidos em 2-metoxietanol. O filme precursor foi recozido acima de 500°C em atmosfera de  $N_2$ . Um filme de CZTS homogêneo, de composição uniforme e com grão na ordem de 1  $\mu m$ , foi obtido a 540°C. As razões  $Cu/(Zn+Sn)$  e  $Zn/Sn$  foram de 0,93 e 1,07 respectivamente e a energia do *band gap* foi de 1,56 eV.

Todorov *et al.* [106] preparam filmes de CZTS utilizando hidrazina e partículas dos elementos Cu, Zn, Sn, e S. Os filmes foram recozidos em atmosfera de enxofre ou sulfoseleneto a 540°C. Os filmes CZTS formados mostraram grãos, com composição uniforme.

### Eletrodeposição

A técnica de eletrodeposição já tem sido empregada pela British Petroleum (BP) para a deposição de CdTe e CIGS, em dispositivos fotovoltaicos comerciais [107,108]. A chave para o uso deste método é encontrar o potencial eletroquímico no qual o cátion do metal possa ser reduzido eficientemente, ao mesmo tempo que as reações não desejáveis sejam evitadas.

Filmes de CZTS obtidos por eletrodeposição foram reportados pela primeira vez por Scragg *et al.* [109]. Camadas empilhadas de Cu/Sn/Zn foram depositadas sequencialmente sobre um substrato de Mo/SLG utilizando uma célula com três eletrodos, onde Ag/AgCl foi o eletrodo de referência. Cu e Sn foram depositados em um potencial de -1,14 V e -1,21 V, respectivamente, em solução alcalina. O Zn foi depositado em -1,20 V em solução ácida. Os filmes de CZTS foram formados após o recozimento em atmosfera de enxofre a 500°C.

Scragg *et al.* [110] relataram que amostras de CZTS com as razões Cu/(Zn+Sn) de 0,86 e Zn/Sn de 1,37 mostraram a maior resposta de fotocorrente, enquanto que amostras com as razões Cu/(Zn+Sn) de 1,07 e Zn/Sn de 1,28 não demonstraram resposta considerável. Em outra pesquisa, os mesmos pesquisadores obtiveram uma célula solar com uma eficiência de conversão de 3,2%. A morfologia e a uniformidade dos filmes foram otimizadas, através da modificação da ordem de empilhamento das camadas metálicas eletrodepositadas [111].

Scragg *et al.* [112] também compararam a morfologia dos filmes de CZTS eletrodepositados, que foram recozidos em diferentes atmosferas gasosas. Eles observaram que a atmosfera contendo H<sub>2</sub>S melhora a cristalinidade do material, em comparação a atmosferas de enxofre.

Ennaoui *et al.* [113] eletrodepositaram filmes de Cu-Zn-Sn sobre substrato Mo/SLG, utilizando um eletrólito contendo cátion cobre (II), zinco (II) e estanho (IV) mais agentes complexantes e aditivos. A maior eficiência de conversão com o filme de CZTS de composição pobre em Cu foi de 3,4%. O estudo também revelou que fases secundárias, tais como ZnS e Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>, foram formadas para o material rico em Zn e pobre em Zn, respectivamente.

Um método baseado na deposição fotoeletroquímica, para a fabricação de CZTS, foi relatada por Moriya *et al.* [114]. Utilizando uma solução aquosa contendo sulfato de Cu (II), Zn (II), Sn (II) e tiosulfato, eles observaram que o valor do pH da solução teve pequena influência na composição dos filmes.

Outros métodos de síntese sem a utilização de vácuo:

Outro método que também pode ser empregado para a síntese de CZTS é o método de injeção a quente. Este método é bem estabelecido para a síntese de materiais nanocristalinos. Em 2009, três trabalhos sobre a síntese de nanocristais de CZTS pelo método de injeção a quente foram publicados no Journal of the American Chemical Society. Os nanocristais apresentavam tamanho menor que 20 nm [115-117]. Kameyama *et al.* [118] estudaram o efeito da temperatura de reação, no processo de injeção a quente, sobre a formação de nanocristais de CZTS. Eles observaram que uma fase única era formada para temperaturas acima de 240°C, enquanto que fases secundárias como CuS foram formadas em temperaturas inferiores. A aplicação dos nanocristais em células solares apresentou uma eficiência de conversão muito baixa, em torno de 0,03% [119].

Wangperawong *et al.* [120] reportaram um método singular de síntese para filmes precursores de CZTS. Primeiramente, SnS e ZnS foram depositados sobre um substrato Mo/SLG por deposição de banho químico, após o íon Cu foi incorporado no filme por mecanismo de troca de íons. Filmes de CZTS com boa cristalinidade foram formados com o recozimento do filme precursor em atmosfera de H<sub>2</sub>S a 500°C.

Um método químico também foi utilizado por Chane-Ching *et al.* [121] para a síntese de nanocristais de CZTS. Foi utilizado um processo de dissolução-reprecipitação, com a presença KSCN como sal fundido, para atingir a condição de supersaturação da solução precursora. Foram obtidos agregados de cristais ultrafinos de CZTS na ordem de 30 nm.

Chaudhuri e Tiwari [73] formaram filmes de CZTS através de uma solução precursora contendo acetato de cobre e zinco, cloreto de estanho e tiourea dissolvidos em metanol. A solução foi depositada por *dip-coating* em um substrato de vidro e tratada termicamente a 200°C em ar. O grãos do filme de CZTS ficaram na ordem de 100-200 µm e o *band gap* foi de 1,4 eV.

A formação de filmes finos de CZTS por um método químico também foi reportado por Shinde *et al.* [122]. Eles utilizaram uma solução aquecida a 85°C, contendo cloretos de Cu, Zn e Sn e tiosulfato de sódio como fonte de enxofre. O filme amorfo foi convertido em policristalino a 400°C por 3h.

Cao e Shen [123] relataram a síntese de CZTS pelo método solvotérmico a 150°C, utilizando uma autoclave e uma solução precursora contendo CuCl<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn, SnCl<sub>4</sub>, e S em etilenodiamina. Foram obtidas partículas de CZTS com a presença da fase secundária ZnS.

Nanopartículas de CZTS também foram sintetizadas por Zhou *et al.* [124] pelo método solvotérmico através de uma solução contendo cloretos de cobre, zinco, estanho, tiourea e PVP dissolvidos em etileno glicol. A solução foi aquecida a 230°C por 24h em autoclave. Foram obtidos precipitados de CZTS de forma esférica na ordem de 100 nm, com *band gap* de 1,48 eV.

A síntese de CZTS pelo processo de *electrospinning* foi relatada pela primeira vez em um trabalho publicado em 2013 [7]. Após, somente outros 2 trabalhos são encontrados na literatura. Em todos os casos, foram utilizadas atmosferas controladas no processo de tratamento térmico [8,9].

## **4.3 ELECTROSPINNING**

### **4.3.1 Aspectos fundamentais**

*Electrospinning* é uma técnica simples e versátil, com a qual é possível fabricar facilmente, em escala industrial, materiais como nanofibras com diâmetros, composições e morfologias controladas. É considerada uma variante do processo de pulverização eletrostática, cuja história pode ser rastreada até mais de 260 anos atrás, quando Bose usou altos potenciais elétricos para gerar aerossóis de gotas de líquido em 1745 [125,126].

A quantidade máxima de carga que é requerida para vencer a tensão superficial de uma gota foi calculada em 1882 por Rayleigh [127]. Subsequentemente, os primeiros dispositivos para pulverizar líquidos, através da aplicação de uma carga elétrica foram patenteados por Morton e Cooley no início do século 20 [128,129]. De 1934 a 1944, foram publicadas patentes nos EUA, descrevendo montagens experimentais para a produção de filamentos de polímero,

utilizando uma força eletrostática [130]. A partir dos anos 1970, a morfologia estrutural de nanofibras com base numa grande variedade de sistemas poliméricos foi investigada [131].

No final dos anos 1990, a técnica de *electrospinning* recuperou significativa atenção desencadeada por um interesse crescente em Nanotecnologia, como fibras ultrafinas ou estruturas fibrosas de vários polímeros com diâmetros na ordem de nanômetros. [132]. Atualmente, a popularidade da técnica de *electrospinning* aumentou drasticamente, sendo que mais de 200 universidades e institutos de pesquisa em todo o mundo têm se empenhado em investigar vários aspectos desse processo [132,133].

Desde a publicação de um trabalho sobre a fabricação nanofibras de cerâmicos, através de um método que combinava a técnica de sol-gel e *electrospinning* em 2002 [134], essa abordagem expandiu para a produção de mais 100 materiais diferentes. Além de nanofibras sólidas, inúmeras outras morfologias e estruturas também foram relatadas, tais como, porosa, oca, segmentada, hierarquicamente estruturada, entre outros [135].

As diversas propriedades dessas fibras baseadas no comportamento químico, físico e biológico tornam esse material interessante para uma infinidade de aplicações, tais como, filtração, curativos biocompatíveis, engenharia de tecidos, membranas, sensores, catalisadores e assim por diante [136].

A produção de cerâmicos nanoestruturados envolve tipicamente três etapas: a preparação de uma solução polimérica condutora e homogênea, contendo os precursores do material, a pulverização elétrica da solução sobre condições apropriadas e por último, o tratamento térmico das nanofibras para eliminar o polímero e obter a fase cerâmica desejada.

A polivinil pirrolidona (PVP) é um dos polímeros mais empregados como matriz no processo de *electrospinning*, devido à sua alta solubilidade em etanol ou água e sua compatibilidade com muitos alcóxidos de metais e sais. Outros polímeros comumente utilizados são: polivinil álcool (PVA), polivinil acetato (PVAc), polivinil butiral (PVB), poliacrilonitrila (PAN), polimetilmetracrilado (PMMA) entre outros [136].

Um diagrama esquemático do processo de *electrospinning* é mostrado na Figura 4.10, mostrando que o processo experimental está baseado basicamente em

três componentes: um fornecedor de alta voltagem, um tubo capilar com uma agulha de diâmetro pequeno e um alvo metálico coletor.

No processo de *electrospinning*, uma alta voltagem é aplicada para criar um jato eletricamente carregado de solução polimérica para fora da agulha. Para isso, um eletrodo é conectado à solução polimérica condutora e outro ao coletor. Antes de atingir o alvo, o jato de solução evapora e é posteriormente coletado como uma rede interconectada de pequenas fibras. O campo elétrico aplicado à extremidade da agulha que contém a solução polimérica, detida pela sua tensão superficial, induz uma carga na superfície do fluido e uma força em direção oposta à tensão superficial.

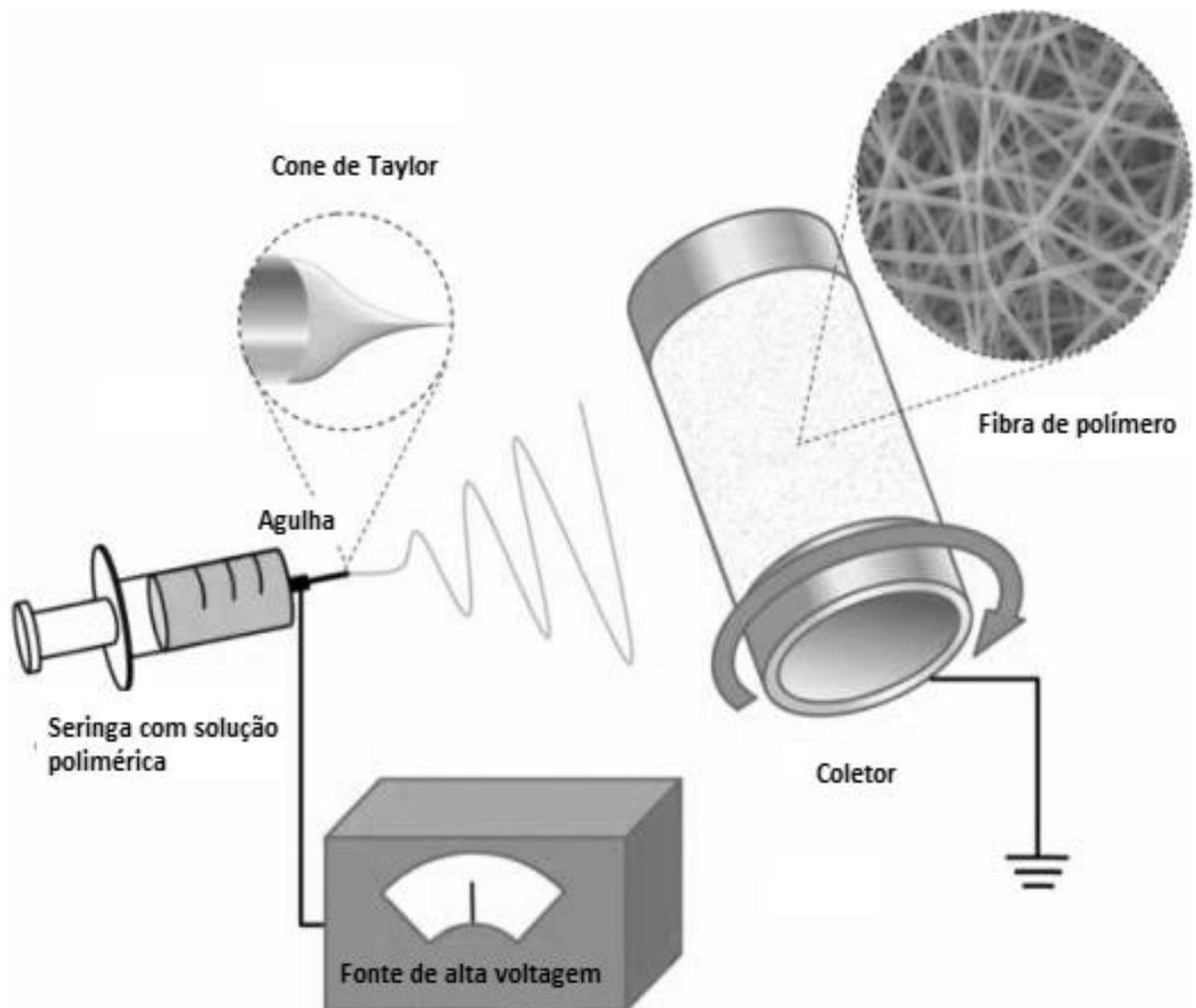


Figura 4.10 Diagrama esquemático do processo de *electrospinning* [138].

Conforme a intensidade do campo elétrico aumenta, a superfície hemisférica do fluido na ponta do tubo capilar alonga para formar uma forma cônica conhecida como o cone de Taylor. Aumentando ainda mais o campo elétrico, um valor crítico é atingido, com o qual a força eletrostática repulsiva vence a tensão superficial e o jato de fluido carregado é ejetado, a partir da ponta do cone de Taylor. O jato de solução de polímero é submetido a uma instabilidade e um processo de alongamento, que permite que o jato se torne longo e fino, enquanto que o solvente evapora para depois ser coletado pelo alvo [139].

#### **4.3.2 Parâmetros do processo**

A técnica de *electrospinning* apresenta muitos parâmetros que podem influenciar as características das fibras produzidas. Estes parâmetros incluem as propriedades da solução, tais como a viscosidade, a condutividade, e a tensão superficial. Outros parâmetros incluem a pressão hidrostática no tubo capilar, o potencial elétrico na ponta da agulha, e a distância entre a ponta da agulha e o alvo. Além disso, os parâmetros ambientais, tais como temperatura da solução, umidade e velocidade do ar na câmara de *electrospinning* também devem ser considerados [140].

Um dos parâmetros mais importantes que influenciam a morfologia e o diâmetro da fibra é a viscosidade da solução. Uma viscosidade mais elevada resulta em um diâmetro de fibra maior [140]. Considerando que viscosidade é proporcional a concentração do polímero, então quanto maior a concentração de polímero, maior o diâmetro de nanofibras resultantes. Deitzel *et al.* [141] mostraram que o diâmetro da fibra aumentou com o aumento da concentração do polímero, de acordo a uma relação de lei de potência. Já Demir *et al.* [142] demonstrou que o diâmetro da fibra era proporcional ao cubo da concentração de polímero.

A solução polimérica deve ter uma concentração que promova uma viscosidade não tão alta que impeça o movimento induzido pelo campo elétrico, ao mesmo tempo, que uma tensão superficial baixa o suficiente, uma densidade de carga alta o suficiente e uma viscosidade alta o suficiente, para evitar o colapso do jato em gotículas, antes do solvente evaporar [128]. A concentração da solução também pode afetar a formação dos defeitos tipo grânulos. Segundo Fong *et al.*

[143], altas concentrações de polímero resultam na pequena formação desse tipo de defeito.

Outro parâmetro importante que afeta a obtenção das fibras é a tensão elétrica aplicada. Em geral, uma tensão aplicada maior ejeta mais fluido em um jato, resultando em um diâmetro de fibra maior [142]. Aumentando a distância entre a agulha e o alvo ou diminuindo o campo elétrico aplicado, é possível diminuir a formação de grânulos (defeitos) independente da concentração do polímero na solução [144]. O tipo de jato formado que o processo apresenta durante a produção das fibras também é influenciado pela tensão aplicada. Com o aumento da tensão o jato assume diferentes formatos, como mostrado na Figura 4.11, desde o gotejamento, passando pelo microgotejamento, modo cone, multijato até o multijato ramificado [145].

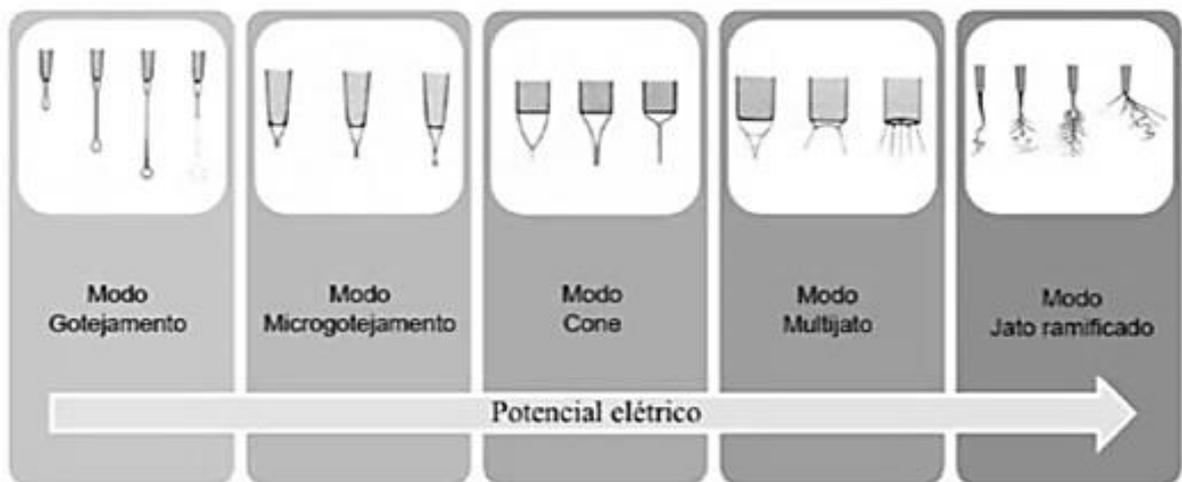


Figura 4.11 Tipos de jatos formados em função da tensão aplicada [146].

Poucos estudos são encontrados sobre a relação entre a taxa de fluxo e a morfologia ou o tamanho da fibra. Em geral, é verificado que taxas de fluxo mais baixas levam à formação de fibras com menores diâmetros. Taxas de fluxo muito altas resultam na formação de grânulos, já que as fibras não tiveram tempo de secar antes de chegarem ao alvo. Um aumento da condutividade da solução, ou da densidade de carga, pode ser usado para produzir fibras mais uniformes com

poucos grânulos presentes. Também é possível promover o aumento da condutividade com a adição de sais à solução [147].

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho para síntese do CZTS por *electrospinning* e sua caracterização.

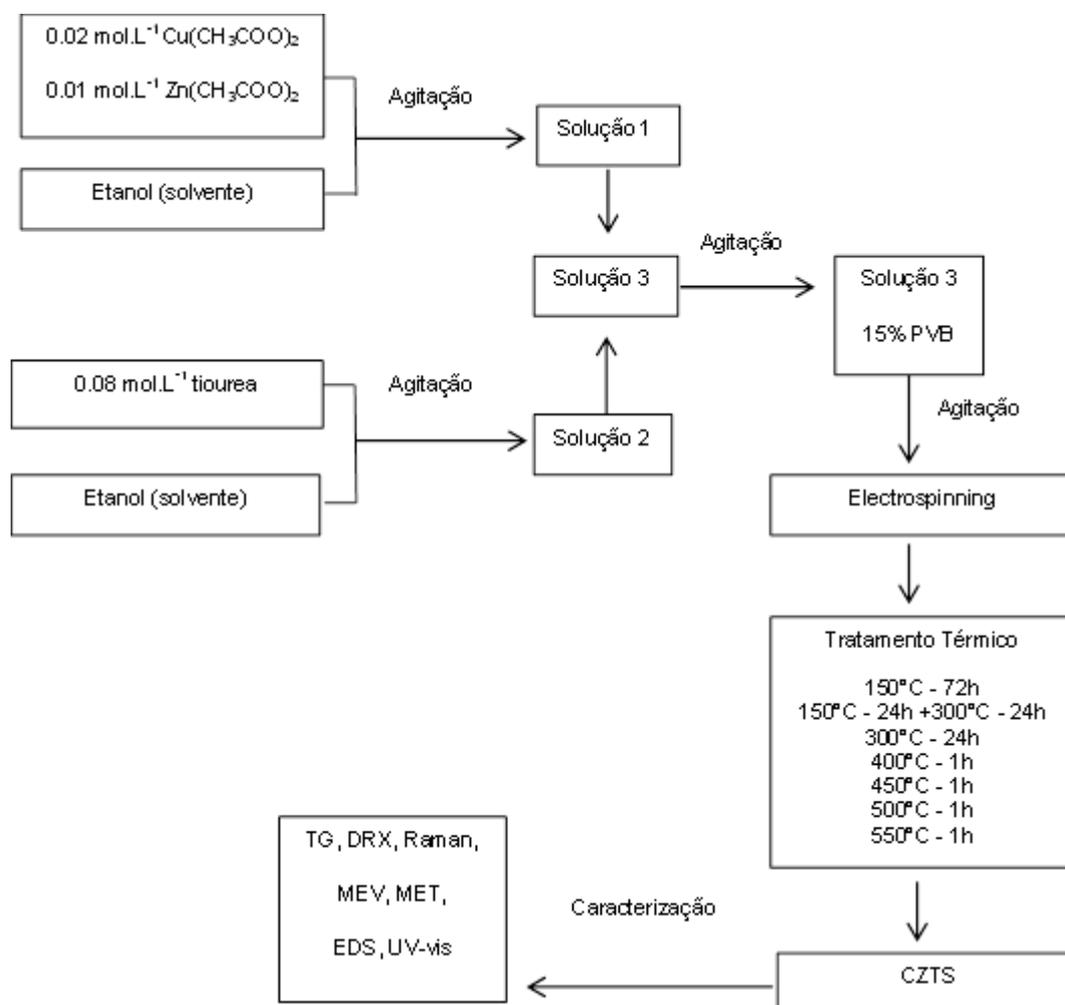


Figura 5.1 Fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho para síntese do CZTS por *electrospinning* e sua caracterização.

### 5.1 MATERIAIS

A Tabela 5.1 apresenta os compostos (e sua função) utilizados como reagentes para a síntese de CZTS por *electrospinning*. Todos os reagentes utilizados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, com pureza *p.a.*.

Tabela 5.1 Compostos utilizados como reagentes para a síntese de CZTS por *electrospinning*.

Reagente	Função
Acetato de cobre	Precursor do Cu
Acetato de zinco	Precursor do Zn
Cloreto de estanho	Precursor íon Sn
Tiourea	Precursor do S
PVB (MW = 1,300,000 g.mol <sup>-1</sup> )	Polímero condutor
Etanol	Solvente
Dietanolamina	Complexante

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Síntese por *electrospinning*

A solução precursora para o processo de *electrospinning* foi preparada pela dissolução de 0.02 mol.L<sup>-1</sup> Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.01 mol.L<sup>-1</sup> Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.01 mol/L SnCl<sub>2</sub>, 0.08 mol.L<sup>-1</sup> em etanol e pela diluição de tiourea em etanol. Posteriormente a solução contendo os sais dos metais foi adicionada a solução de tiourea e mantida sob agitação. 15% PVB (MW = 1,300,000 g.mol<sup>-1</sup>) foi adicionado à solução final sob agitação até sua total dissolução. A fim de avaliar o efeito da adição de um complexante no material formado também foram preparadas soluções com a adição 5% de DEA.

Fibras provenientes da solução precursora foram eletrotecidas horizontalmente sobre um alvo cilíndrico, com diâmetro de 80 mm, coberto com uma folha de alumínio. A solução precursora foi colocada numa seringa, equipada com uma agulha de aço inoxidável e conectada a uma fonte de alta voltagem (EH-Series, Glassman High Voltage). Foram determinados os parâmetros ótimos para a

formação das fibras, concentração e viscosidade da solução, tensão aplicada, distância entre a agulha e o alvo, e taxa de fluxo da solução. Dessa forma uma diferença de potencial de 16 kV foi aplicada entre a agulha e o alvo cilíndrico, que estavam a uma distância de 120 mm um do outro. A taxa de fluxo aplicada foi de  $3\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  e a velocidade do alvo cilíndrico foi 300 rpm.

### **5.2.2 Tratamento térmico**

Com a finalidade de eliminar a solução polimérica e investigar a cristalização do CZTS, o material resultante do processo de *electrospinning* foi tratado termicamente nas diferentes temperaturas: a)  $150^{\circ}\text{C}$  durante 72h, b)  $150^{\circ}\text{C}$  durante 24h mais  $300^{\circ}\text{C}$  durante 24h, c)  $300^{\circ}\text{C}$  durante 48h, d)  $400^{\circ}\text{C}$  durante 1h, e)  $450^{\circ}\text{C}$  durante 1h, f)  $500^{\circ}\text{C}$  durante 1h e g)  $550^{\circ}\text{C}$  durante 1h com uma taxa de aquecimento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para tanto, utilizou-se um forno elétrico tipo mufla, fabricado pela SANCHIS, em atmosfera ao ar.

### **5.2.3 Caracterização**

#### **5.2.3.1 Análise Térmica**

Comportamento térmico das fibras, preparadas pela solução precursora foi investigado por análise diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), utilizando um equipamento Metler Toledo SDTA 803e, em ar sintético com uma taxa de fluxo de  $10\text{ mL/h}$  e uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### **5.2.3.2 Difração de Raio-X**

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por difração de raio-X (DRX), utilizando um difratômetro Phillips, X'pert MPD, equipado com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $k = 1.5406 \text{ \AA}$ ). As configurações do gerador foram  $40\text{ kV}$ ,  $40\text{ mA}$  e a velocidade de varredura foi de  $0,02^{\circ}/\text{s}$ . Os dados da fase CZTS correspondem aos do arquivo JCPDS 26-575.

### 5.2.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada com um Laser de 532nm de excitação em um equipamento Renishaw inVia.

### 5.2.3.4 Reflectância Difusa

A fim de determinar o *band gap* óptico, medidas ópticas de reflectância difusa foram realizadas com um espectrofotômetro Uv-Vis Shimadzu UV2450PC, utilizando uma esfera integradora ISR-2200. O *band gap* óptico foi obtido através de medidas de reflectância com base na relação de Kubelka e Munk, que relaciona a reflectância difusa com a absorção [148], através da Equação 5.1.:

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5.1}$$

onde:

$R$  = valor de reflectância no comprimento de onda;

$K$  = coeficiente de absorbância;

$S$  = coeficiente de espalhamento.

O *band gap* óptico é determinado pela extrapolação linear da curva  $K/S$  até atingir o eixo da energia do fóton ( $h\nu$ ).

### 5.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão

A morfologia das amostras tratadas termicamente foi analisada por microscopia eletrônica de transição (TEM), em um microscópio Jeol JEM 1200 EXII e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio Jeol JSM 5800 equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 SÍNTESE DE CZTS

A Figura 6.1 apresenta imagem por microscopia eletrônica de varredura das fibras obtidas por *electrospinning* da solução precursora de CZTS. O diâmetro médio das fibras é estimado como de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

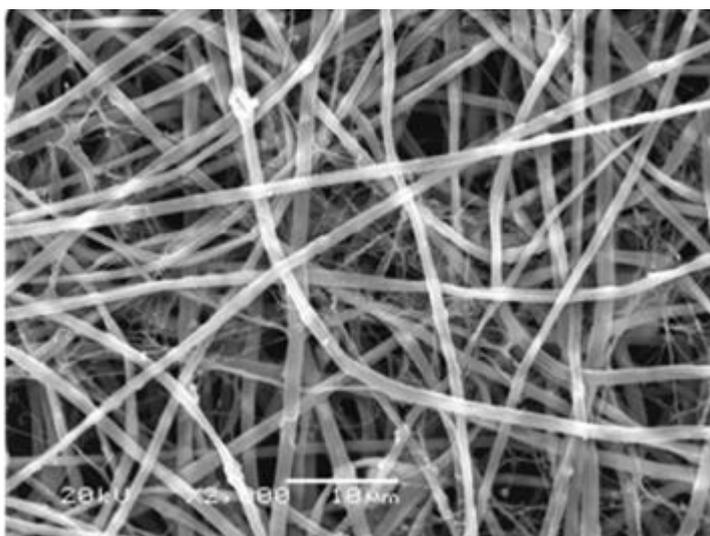


Figura 6.1 Imagem por MEV das fibras obtidas por *electrospinning* da solução precursora de CZTS.

As curvas de ATG e ATD da fibra formada por *electrospinning* com a solução precursora e as curvas do polímero condutor puro, utilizado como veículo, são mostradas na Figura 6.2. É possível observar uma primeira etapa da perda de massa da fibra que ocorre até aproximadamente 200°C causada pela desidratação e evaporação de solventes residuais (Figura 6.2a).

A partir de 200°C ocorre uma perda de massa até 50%, devido à decomposição da tiourea e formação de sulfetos. A perda de massa indica que os produtos de decomposição mais voláteis saem até aproximadamente 300°C [71,72]. Acima de 400°C começa a ocorrer a oxidação do material, com reações endotérmicas (Figura 6.2b). Em torno de 750°C, a perda de massa atinge cerca de 83%, o que coincide com descrição de outros autores [72,73].

Para efeito de comparação, na Figura 6.2 também é apresentada a perda de massa do polímero condutor PVB, utilizado como veículo, onde se pode observar que a perda de massa se dá em duas etapas principais, com a perda das hidroxilas em torno de 300°C e a decomposição do grupo butiral e acetato em torno de 400°C levando a uma perda de massa próxima a 100% [149].

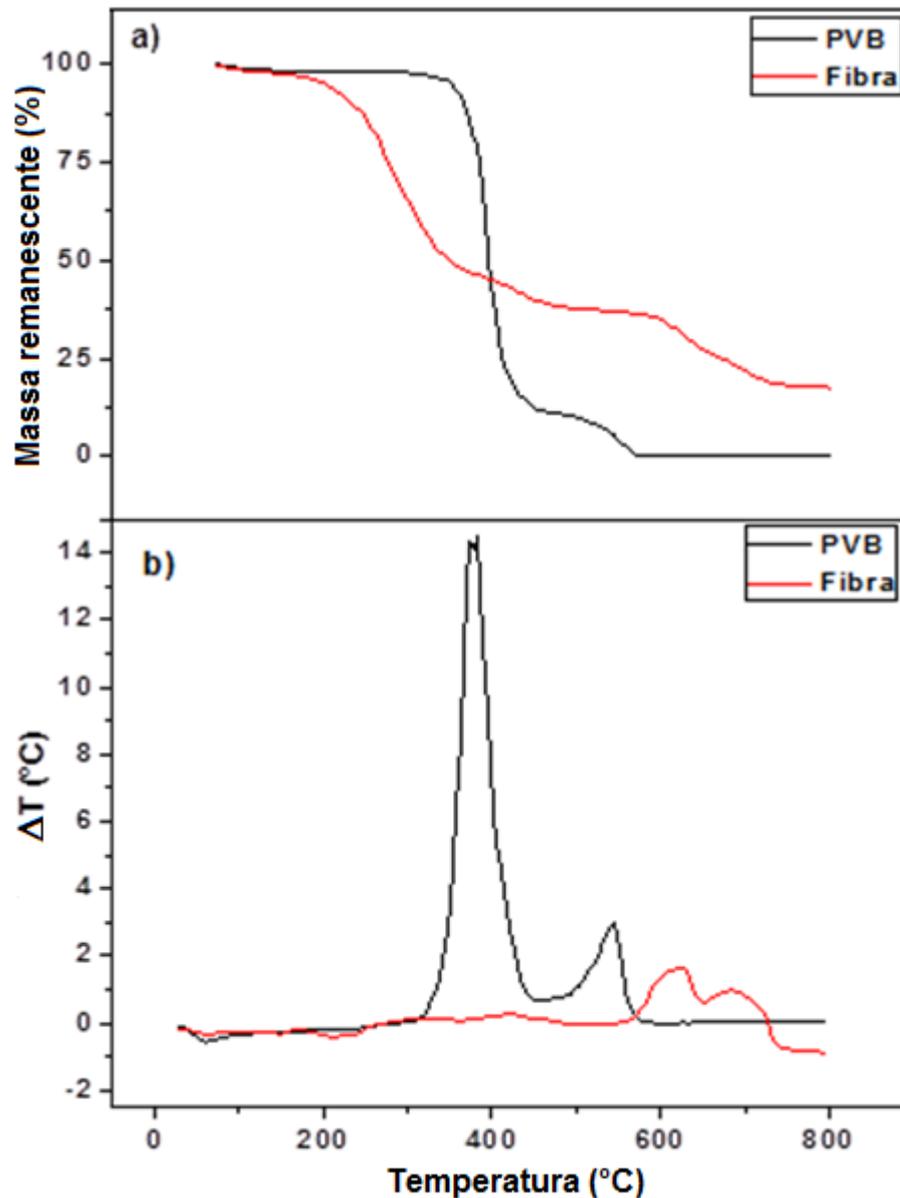


Figura 6.2 Análise térmica das fibras como obtidas por *electrospinning*. a) Massa remanescente e b)  $\Delta T$  do PVB e das fibras formadas pela solução precursora.

Os resultados de análise térmica sugerem que o CZTS começa a ser formado em temperaturas maiores que 300°C, temperatura na qual a matriz polimérica também começa a ser degradada.

O tratamento térmico a que as fibras obtidas por *electrospinning* foram submetidas, com base nos dados da análise térmica realizada, visou à eliminação do polímero PVB e a obtenção da fase CZTS de interesse. Após tratamento térmico a temperatura de 550°C há uma mudança na coloração do produto da síntese. A Figura 6.3 apresenta imagem fotográfica das amostras tratadas até 400°C (Figura 6.3a) e a 550°C (Figura 6.3b). As amostras tratadas até 400°C apresentam uma coloração marrom escura, enquanto que a amostra tratada a 550°C uma mistura de materiais com cloração branca amarelada e branca acinzentada. Isto sugere que as fases formadas após tratamento térmico a temperaturas maiores que 400°C são diferentes daquelas resultantes de tratamentos térmicos até 400°C.

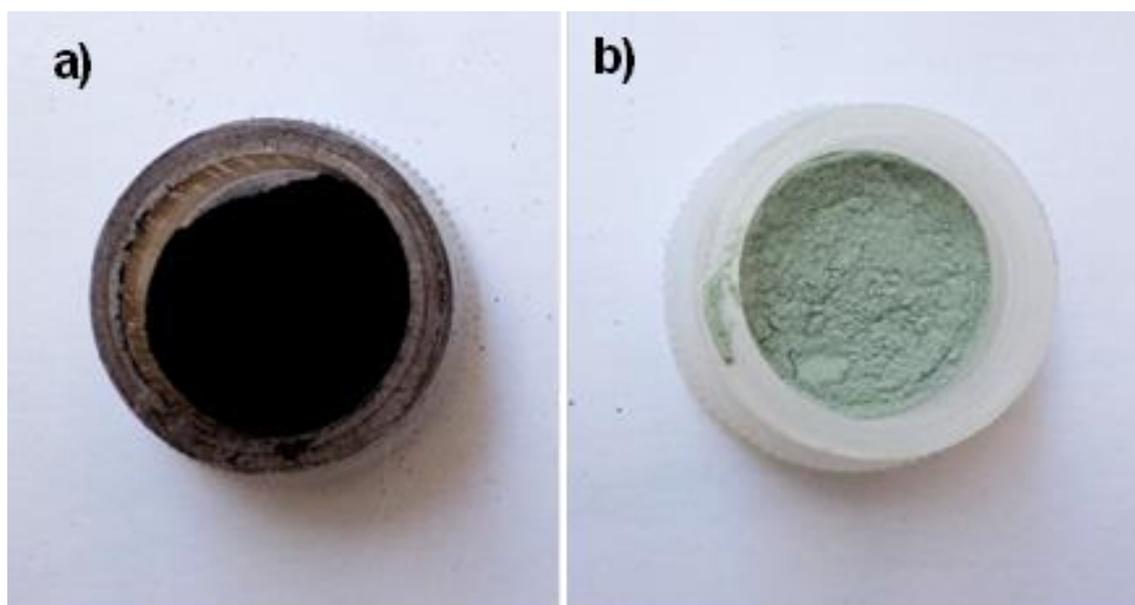


Figura 6.3 Imagem fotográfica das fibras obtidas por *electrospinning* tratadas termicamente a: (a) 400°C e (b) 550°C.

As imagens por MEV após o tratamento térmico das amostras a temperatura de 150°C durante 72h; a 150°C durante 24h mais 300°C durante 24h; a 300°C durante 48h; a 400°C durante 1h e a 450°C durante 1h. são mostradas na Figura 6.4. A morfologia de um filme com algumas partículas aglomeradas é resultante do

tratamento térmico de 150°C durante 72h (Figura 6.4a). A Figura 6.5 apresenta imagens por MEV das fibras após tratamento térmico a 500°C durante 1h e a 550°C durante 1h.

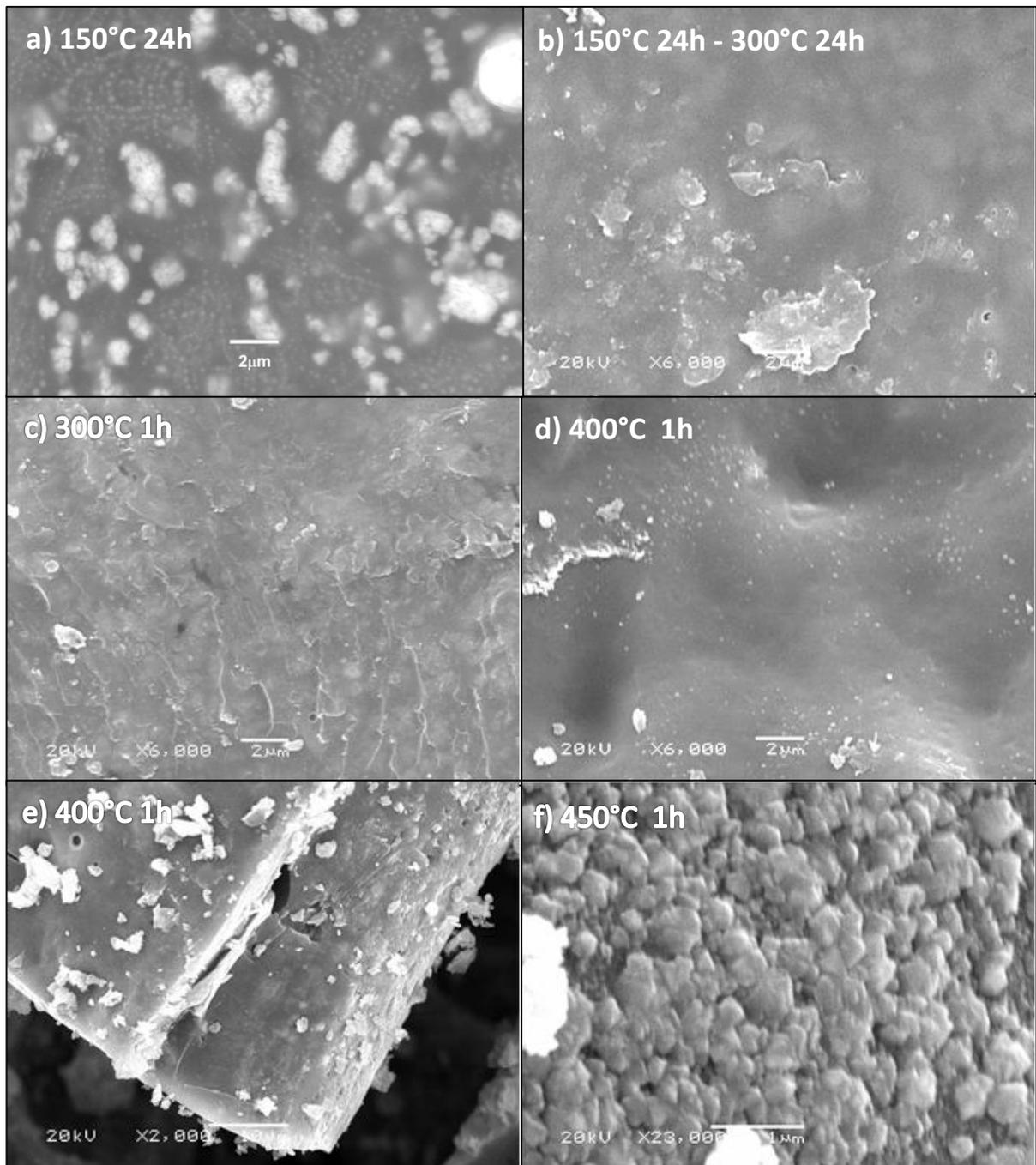


Figura 6.4 Imagens por MEV das amostras de CZTS tratadas termicamente: a) 150°C 72h, b)150°C 24h - 300°C 24h, c) 300°C 48h, d) e e) 400°C 1h, f) 450°C 1 h.

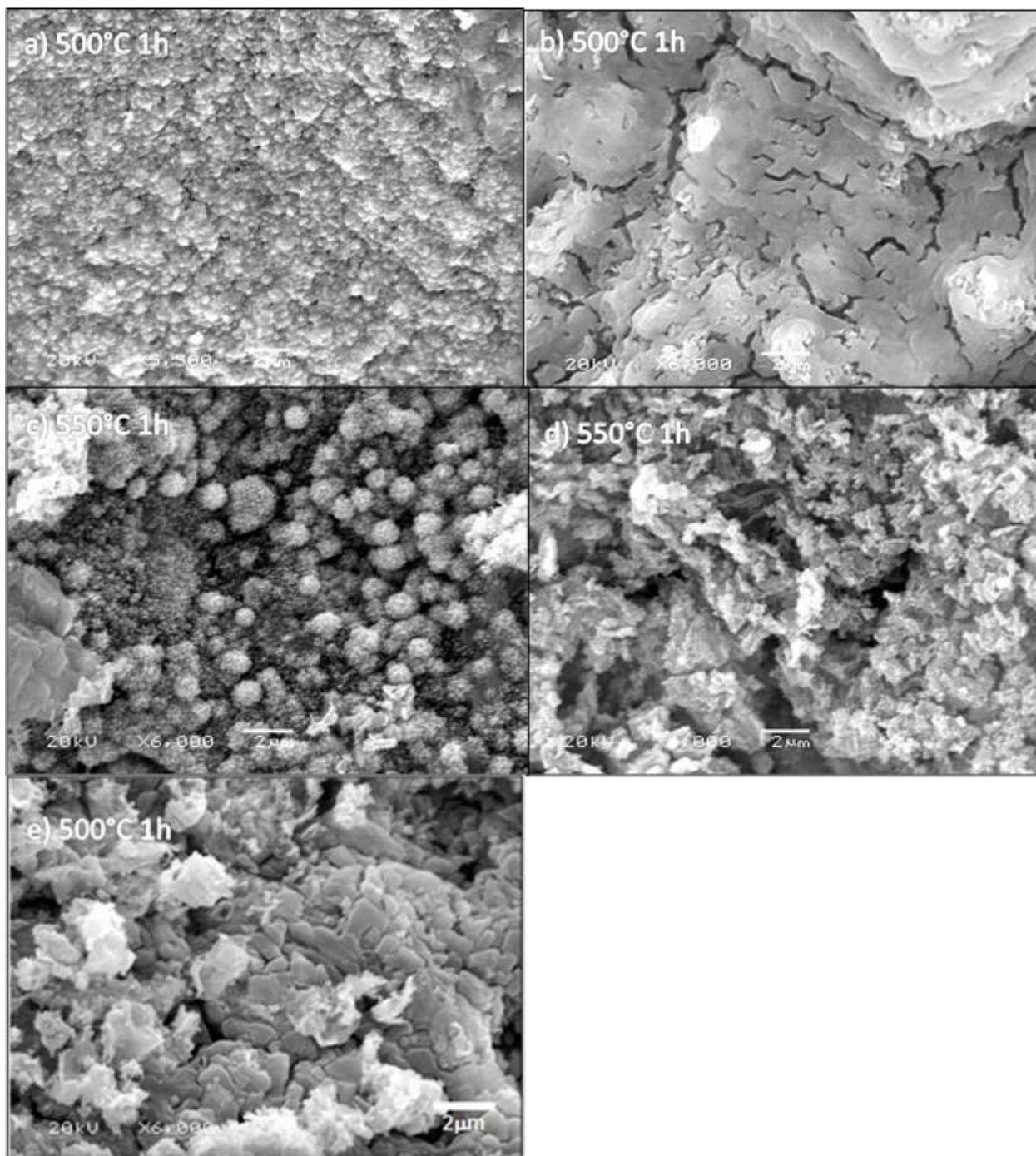


Figura 6.5 Imagens por MEV das amostras de CZTS tratadas termicamente a 500°C (a e b) e 550°C (c, d, e).

Tanto o tratamento térmico realizado em duas etapas, 150 durante 24h mais 300°C durante 24h (Figura 6.4b), como o de 300°C durante 48h (Figura 6.4c) e o de 400°C durante 1h (Figura 6.4d) apresentam a formação de um filme compacto, com boa homogeneidade, e baixa porosidade, como o exemplificado também na Figura 6.4e.

É possível observar a formação de fases secundárias em algumas regiões da amostra tratada termicamente a 450°C, com formação de grãos na superfície do filme (Figura 6.4f). É importante ressaltar que, quando a formação de fases secundárias se dá na superfície do filme formado, é possível eliminá-lo com o tratamento químico adequado [57,58].

O tratamento térmico de 500°C promove a formação de um filme muito heterogêneo, onde é possível observar regiões com a presença de grão (Figura 6.5a) e outras com frestas (Figura 6.5b). Várias estruturas são observadas para um tratamento térmico de 550°C, como o aglomerado de grãos (Figura 6.5c) e estruturas rugosas com a presença de frestas e poros (Figura 6.5d e Figura 6.5e).

O tamanho de cristalito das fibras após tratamento térmico pode ser estimado por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 6.6 apresenta imagens obtidas por microscopia de transição para as amostras tratadas em 300°C e 400°C. É possível observar que, em ambos os casos, o material formado apresenta uma morfologia de nanopartícula com formato esférico assim com também reportado Khan *et al.* [150]. Uma estimativa do tamanho de cristalito indica um valor médio de 6nm.

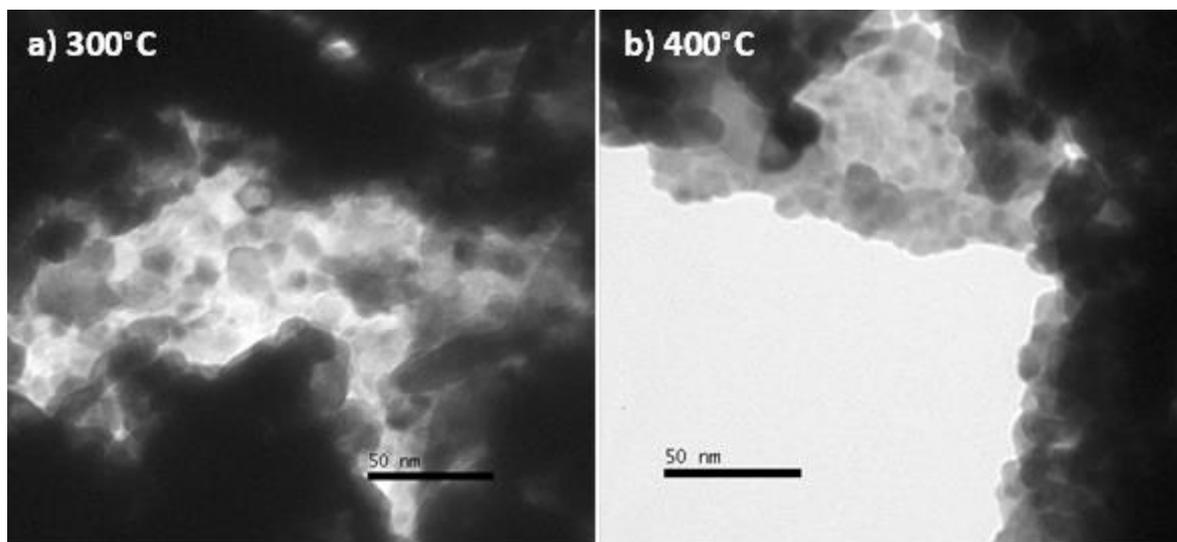


Figura 6.6 MET das amostras de CZTS tratadas termicamente em a) 300°C 48h e b) 400°C 1h.

## 6.2 Fases formadas

### 6.2.1 Análise por Difração de Raio-X

Os difratogramas das amostras após os tratamentos térmicos são apresentados na Figura 6.2. O difratograma do tratamento térmico a 150°C por 72h (Figura 6.7a) apresenta a formação de um material de cristalinidade muito reduzida, com picos largos, ruidosos e com baixa intensidade, sugerindo que essa temperatura não é suficiente para a formação de CZTS. Isto está em conformidade com os dados obtidos pela análise térmica (Figura 6.2).

O tratamento térmico realizado em duas etapas, 150°C 24h mais 300°C 24h (Figura 6.7b), apresentou os principais picos característicos do CZTS em 28,5° plano (112), 47,3° plano (220) e 56,1° plano (312) [54,56]. Mantendo-se a temperatura em 300°C (Figura 6.7c) durante 48h, é possível identificar a presença de um pico adicional, também característico do CZTS em 33° plano (004) [54,56]. Indicando que há um aumento da cristalização do material, quando a amostra é mantida por mais tempo a 300°C.

Um tratamento térmico de 400°C (Figura 6.7d) durante 1h promove a formação de um material com maior cristalinidade, com picos mais resolvidos e intensos. Picos adicionais também são observados: um em 18,6° identificado como o plano (101) do CZTS [54] e outros dois picos pequenos em 38° e 42° possivelmente devido à formação de fases secundárias como ZnO e ZnS. A presença das fases secundárias, no entanto, não pode ser identificada com exatidão, pois a intensidade dos picos é muito próxima ao ruído do difratograma. Isto está em conformidade com outros autores [54,56].

Aumentando a temperatura de tratamento térmico para 450°C (Figura 6.7e) verifica-se a formação de vários picos adicionais como 26,5°, 34°, 46,5°, 52°, indicando que a formação de fases secundárias binárias, principalmente SnO<sub>2</sub>, são favorecidas a maiores temperaturas, a exemplo do obtido por outros autores [54,56,70].

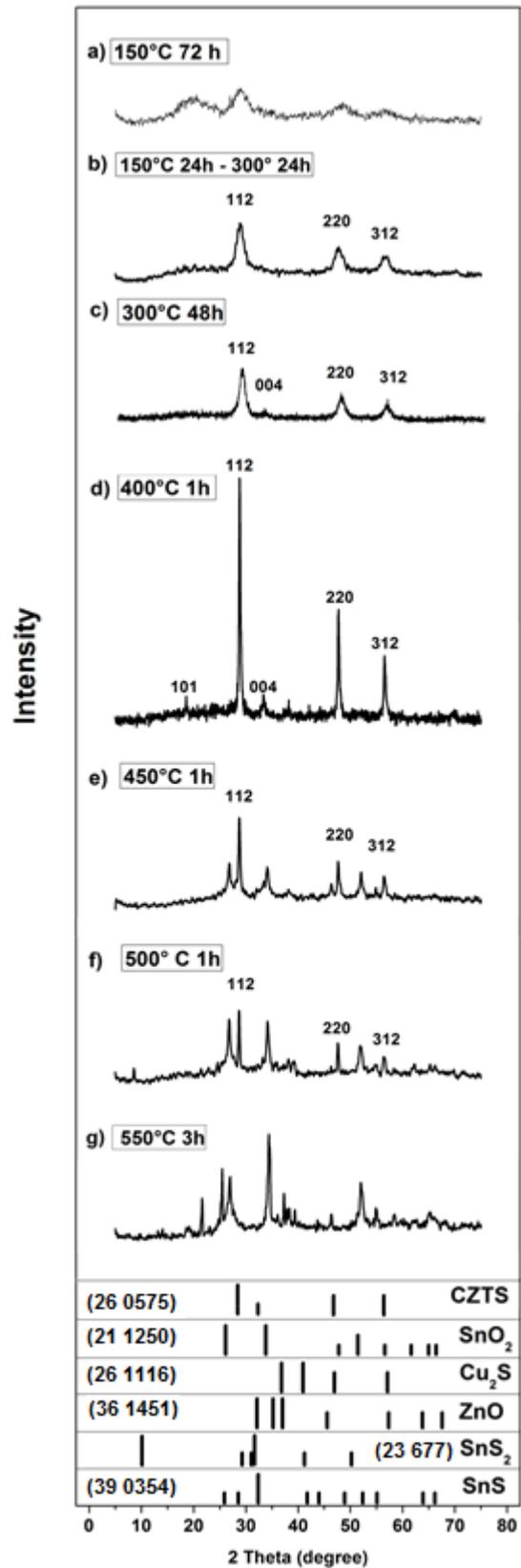


Figura 6.7 Análise da formação de fases por difração de raio-X das amostras tratadas termicamente em: a) 150°C 72h, b) 150°C 24h mais 300°C 24h, c) 300°C 48h, d) 400°C 1h, e) 450°C 1h, f) 500°C 1h, g) 550 1 h.

O tratamento térmico de 500°C (Figura 6.7f) promove a formação de secundárias, apresentando a diminuição de intensidade do principal pico característico do CZTS, além de apresentar picos adicionais do SnO<sub>2</sub> em aproximadamente 55°, 62° e 66°, sugerindo uma formação preferencial deste material [70]. É importante salientar que o produto formado nesta temperatura apresentou uma mudança de coloração, do marrom escuro para o branco acinzentado ou branco amarelado, colorações compatíveis para fases de SnS<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnS e ZnO.

Na temperatura de tratamento térmico de 550°C (Figura 6.7g) a amostra mudou completamente sua coloração para um branco com tons de cinza e amarelo. Além do mais, não é mais possível identificar os picos característicos do CZTS e sim de fases binárias como, SnS, SnO<sub>2</sub>, e ZnO, sugerindo que o CZTS não é mais preferencialmente formado nesta temperatura [54,56,70,151].

## 6.2.2 Análise por Espectroscopia Raman

A Figura 6.8 apresenta os espectros Raman para as amostras tratadas termicamente. As amostras tratadas a 300°C (Figura 6.8a) apresentam picos em torno de 143, 277, 338 e 660 cm<sup>-1</sup> [52, 54 66-68]. Os picos mais citados para identificar os CZTS são o 287 e 338 cm<sup>-1</sup>, no entanto, sabe-se que o deslocamento calculado para a simetria A<sub>1</sub> da estrutura estanita do CZTS é 277 cm<sup>-1</sup>, como o encontrado neste estudo [69]. O pico em 387 cm<sup>-1</sup> também pode ter sido deslocado para 277 cm<sup>-1</sup> devido à presença de fases secundárias. Os picos em 143 e 660 cm<sup>-1</sup>, mesmo não sendo frequentemente encontrados, também já foram identificados como CZTS [67,68,112].

A formação de pequena quantidade de fases secundárias, como óxidos e sulfetos binários e ternários, não pode ser completamente descartada, devido à largura significativa das bandas. Além disso, as fases SnO<sub>2</sub>, ZnS e Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> também apresentam bandas perto de 338 cm<sup>-1</sup>, assim como SnO<sub>2</sub> and ZnS perto de 660 cm<sup>-1</sup>, assim como o relatado por outros autores [52,66-68,152,153].

O espectro do tratamento térmico em duas etapas de 150°C por 24h mais 300°C por 24h não é mostrado devido à sua similaridade com o espectro de 300°C por 48h.

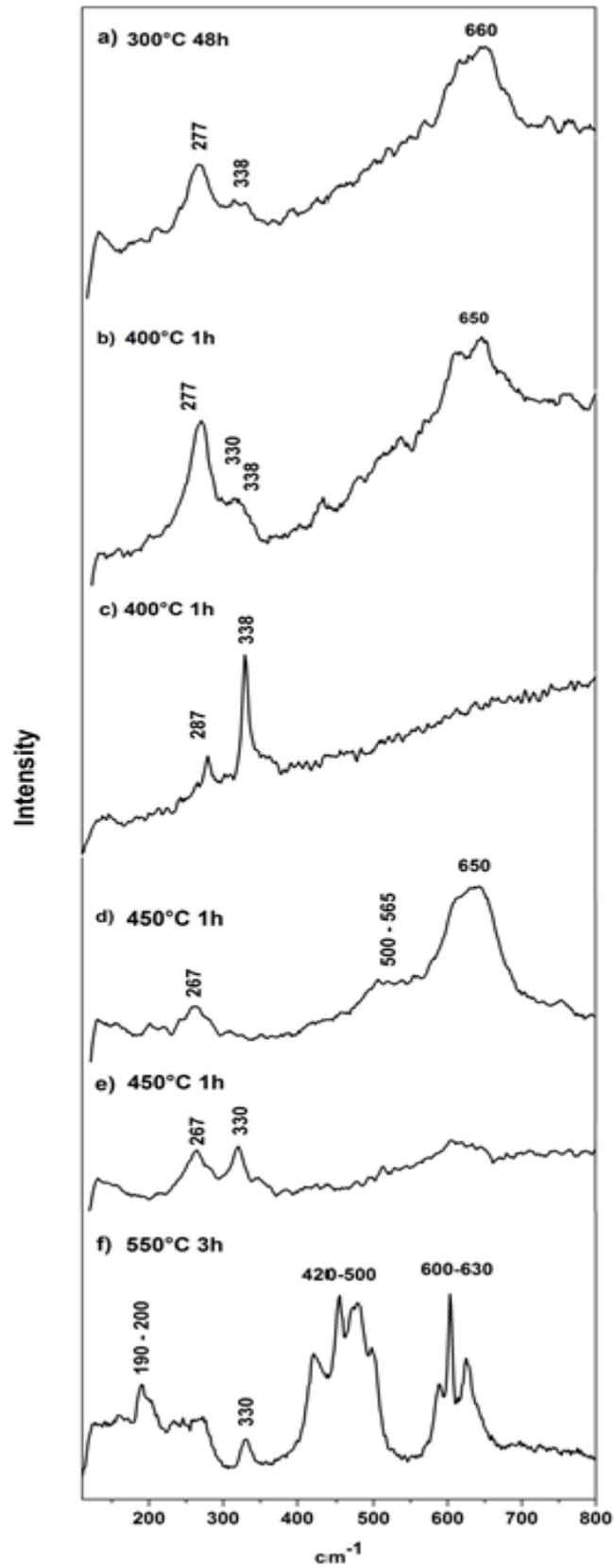


Figura 6.8 Espectros Raman das amostras tratadas termicamente: a) 300°C 48h, b) e c) 400°C 1h, d) e e) 450°C 1h e f) 550°C 1h.

O tratamento térmico de 400°C (Figura 6.8b) apresenta um espectro muito parecido ao apresentado a 300°C, em algumas partes da amostra, e um espectro com as principais bandas do CZTS (Figura 6.8c), em 287cm<sup>-1</sup> e 338 cm<sup>-1</sup>, indicando a formação de CZTS puro, na maior parte da amostra.

Uma temperatura de tratamento térmico de 450°C promove a formação de um material heterogêneo, sendo que são obtidos diferentes espectros dependendo do ponto da amostra analisado. São verificadas bandas em 267 e 330 cm<sup>-1</sup> geralmente reportadas como CZTS [112], entretanto estas bandas também podem estar relacionadas com a fase Cu<sub>3</sub>SnS<sub>4</sub> [56]. Um ombro em torno de 565 cm<sup>-1</sup> pode indicar a presença de ZnO e ZnS [42,54,112]. A banda em 638 cm<sup>-1</sup> indica a formação do SnO<sub>2</sub>, como também sugerido pelas medidas de DRX [70].

No tratamento térmico de 500°C há a formação de um material de alta heterogeneidade, com a formação de fases com diferentes colorações, como citado anteriormente. Como a técnica de Raman é caracterizada por medidas pontuais, houve muita disparidade nos resultados, apresentando uma mistura de diferentes espectros similares obtidos em 450°C e 550°C.

No tratamento térmico de 550°C (Figura 6.8f), um espectro com um perfil bem diferente aos anteriores é observado, onde principalmente fases binárias são identificadas. Vale ressaltar, que nesta temperatura, um material de coloração branca com tons de cinza e amarelo é obtido, mostrando que não há mais formação preferencial de CZTS. Os picos verificados em 190 a 200 cm<sup>-1</sup> podem ser relacionado com a formação de SnS ou SnS<sub>2</sub> [112]. O pico em 330 cm<sup>-1</sup> pode corresponder ao ZnO [57] e os picos em 430, 475 e o 632 cm<sup>-1</sup> são característicos do SnO<sub>2</sub> [70].

Na busca de mais informações sobre as fases formadas, foi realizada uma análise por EDS para a amostra tratada termicamente. A figura 6.9 apresenta análises de EDS para os tratamentos térmicos de 400°C e 550°C. Após tratamento térmico a 400°C, formou-se preferencialmente CZTS, e a 550°C, material rico em fases secundárias. A amostra tratada a 400°C (Figura 6.6a) mostra uma composição com a razão S/(Cu+Zn+Sn) =1,1 Cu/(Zn+Sn) = 0,8 e Zn/Sn = 1,26, similar a melhor condição encontrada por J.J. Scragg *et al.* [110] para uso em células solares.

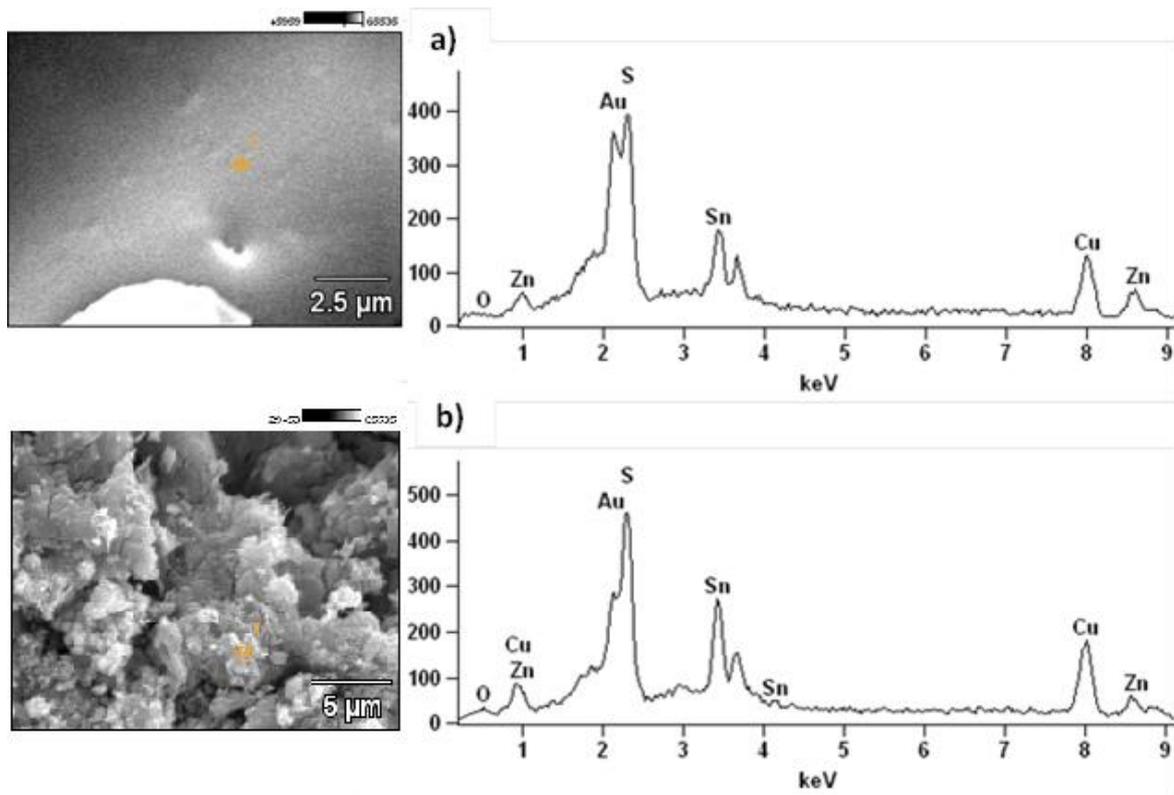


Figura 6.9 Análise de EDS das amostras tratadas termicamente a: a) 400°C e b) 550°C.

A amostra tratada a 550°C (Figura 6.10b) mostra composições diferentes ricas em estanho como  $S(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) = 1,25$   $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,86$ ;  $\text{Zn}/\text{Sn} = 0,77$  e  $S(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}) = 1,1$ ;  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0,5$ ;  $\text{Zn}/\text{Sn} = 0,92$ .

## 6.2.3 Propriedades Fotofísicas

### 6.2.3.1 Reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa foi empregada para o cálculo do *band gap* óptico utilizando a relação de Kubelka e Munk, entre a reflectância difusa e a absorção da onda eletromagnética incidente (Equação 5.1) [148].

A Figura 6.10 apresenta a refletância difusa e a Figura 6.11 apresenta a relação de  $K/S$  versus  $h\nu$  para a determinação do *band gap* das amostras. É possível observar que para todos os tratamentos térmicos realizados até 500°C (Figura 6.11a), o *band gap* obtido apresenta um valor em torno de 2,2 eV. Sabe-se

que o *band gap* para o CTZS tem um valor em torno de 1,5 eV, indicando que em ambas as amostras há a presença de fases secundárias.

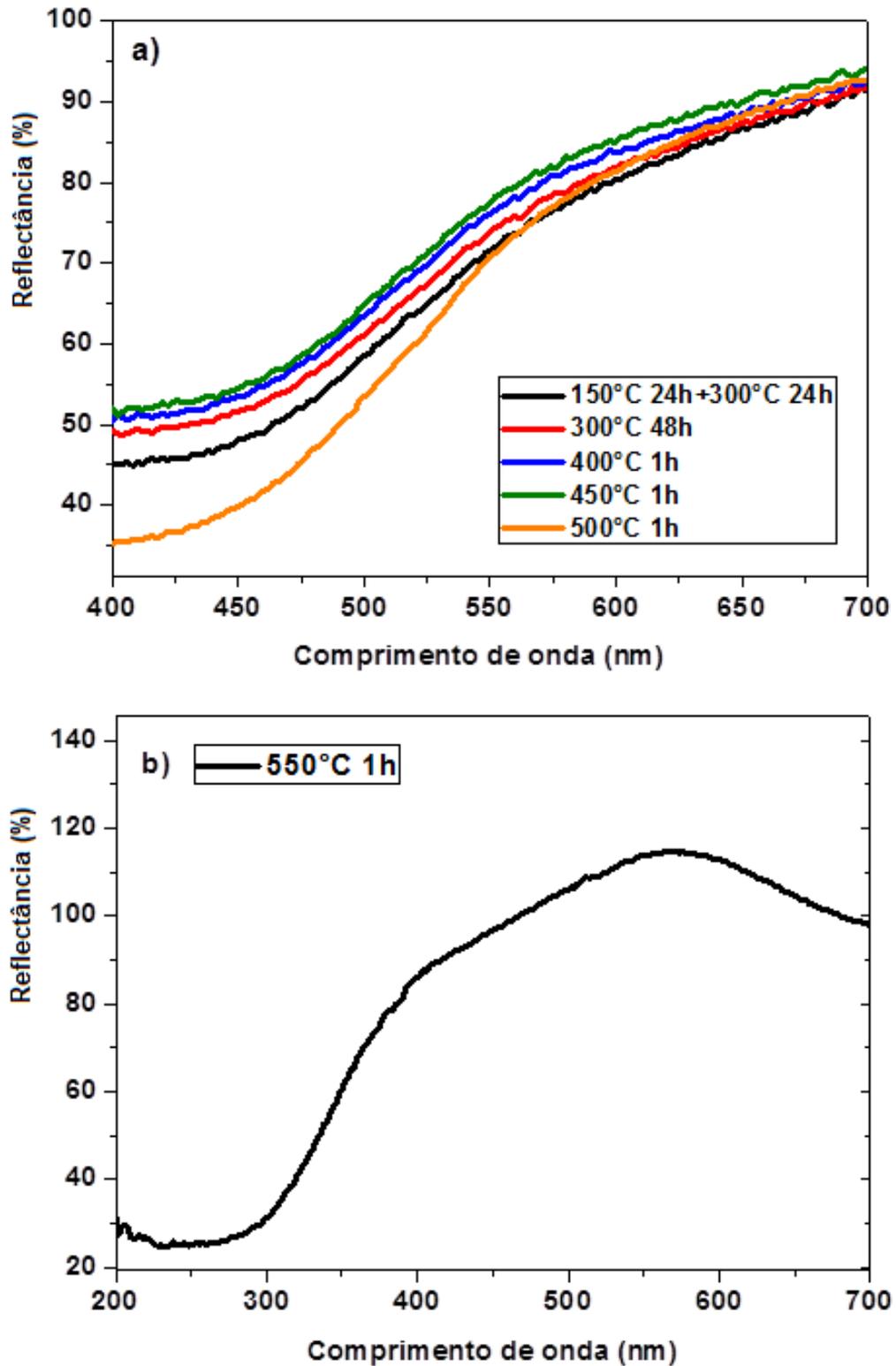


Figura 6.10 Reflectância difusa das amostras de CTZS após o tratamento térmico.

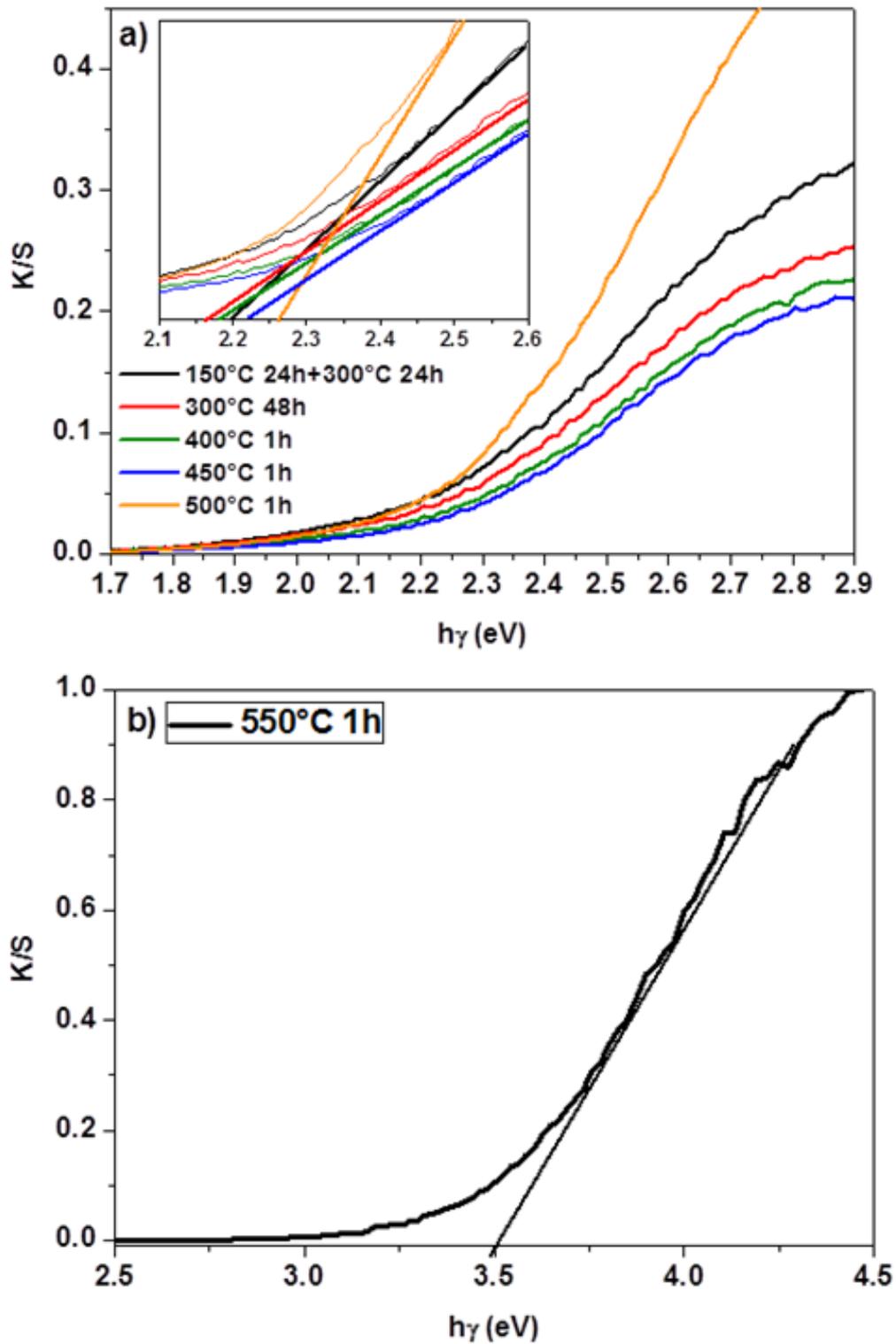


Figura 6.11  $K/S$  vs  $h\nu$  das amostras após o tratamento térmico.

Segundo Kumar *et al* [154], a presença de SnS e  $Cu_xS$  pode ser responsável pelo aumento do *band gap* do CZTS para valores de até 2,4 eV. Já a presença de CTS pode diminuir o valor do *band gap* do CZTS até 0,98 eV. Isto sugere que

sulfetos e óxidos binários devem ser as principais fases secundárias formadas na produção de CZTS pela técnica de *electrospinning*. A formação de fases ternárias (CTS), que são geralmente encontradas em outras técnicas para esta síntese, pode ser considerada mínima ou inexistente.

O tratamento térmico de 550°C, onde houve uma mudança de coloração de marrom escuro para o branco com tons de cinza e amarelo, apresentou uma reflectância em um valor de comprimento de onda significativamente maior (Figura 6.10b), assim o valor obtido para o *band gap* do material formado foi de 3,5 eV o que sugere a formação de uma mistura de ZnO (3,3 eV), ZnS (3,5 eV) e SnO<sub>2</sub> (3,6 eV) sem formação significativa de CZTS [155,156].

### 6.3 EFEITO DA ADIÇÃO DE DIETANOLAMINA

Nos métodos de síntese de CZTS que utilizam soluções precursoras, muitos trabalhos têm utilizado quelantes ou agentes complexantes, como a dietanolamina (DEA), monoetanolamina, acetilacetona, ácido acético e polietileno glicol, para estabilizar a solução [101,103,157]. O complexante adicionado à solução pode afetar significativamente a homogeneidade a cristalinidade, o tamanho dos cristais e a pureza dos filmes formados [157].

A fim de investigar o aumento da qualidade do CZTS formado pela adição de um complexante, foram adicionados 10% em peso de dietanolamina à solução precursora utilizada: 0.02 mol.L<sup>-1</sup> Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.01 mol.L<sup>-1</sup> Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.01 mol.L<sup>-1</sup> SnCl<sub>2</sub>, 0.08 mol.L<sup>-1</sup> de tiourea e 15% PVB (MW = 1.300.000 g.mol<sup>-1</sup>) e etanol.

A análise da cristalinidade por DRX do material formado, utilizando a solução precursora com a adição de dietanolamina e tratado termicamente a 400°C durante 1 hora, é mostrada na Figura 6.12.

Os principais picos característicos do CZTS são observados em 28,5° plano (112), 47,3° plano (220) e 56,1° plano (312) [54,56]. No entanto, o difratograma apresentou mais ruído do que para a mesma condição sem a presença de dietanolamina (Figura 6.12d).

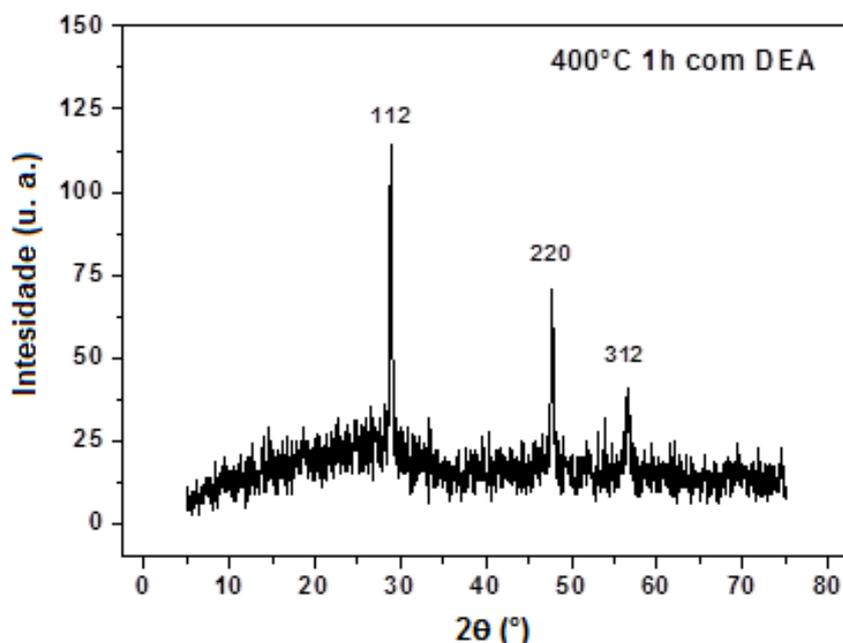


Figura 6.12 Análise da cristalinidade por DRX do CZTS formado na presença de DEA.

O espectro Raman, mostrado na Figura 6.13, apresenta picos em quatro regiões. O pico na frequência  $145\text{ cm}^{-1}$  é associado ao CZTS. O pico em  $277\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado com a formação de CZTS, já que este é o valor teórico calculado para o modo de vibração A1 deste material [69] ou é o deslocamento do pico em  $287\text{ cm}^{-1}$  pela presença de fases secundárias.

O pico em  $330\text{ cm}^{-1}$  é geralmente associado a distorções da rede do CZTS, mas também pode estar relacionado com a formação de  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  [56]. A fase ZnO que apresenta o pico principal na região de  $565\text{ cm}^{-1}$  [52] não pode ser descartada. O CZTS apresenta um pico em torno de  $670\text{ cm}^{-1}$ , entretanto o espectro mostra um ombro numa região ligeiramente mais baixa. Esse deslocamento pode ter ocorrido à mistura de fases, do CZTS com fases secundárias como o  $\text{SnO}_2$  ou ainda ZnS que também apresentam bandas nessa região [52,66,68,70].

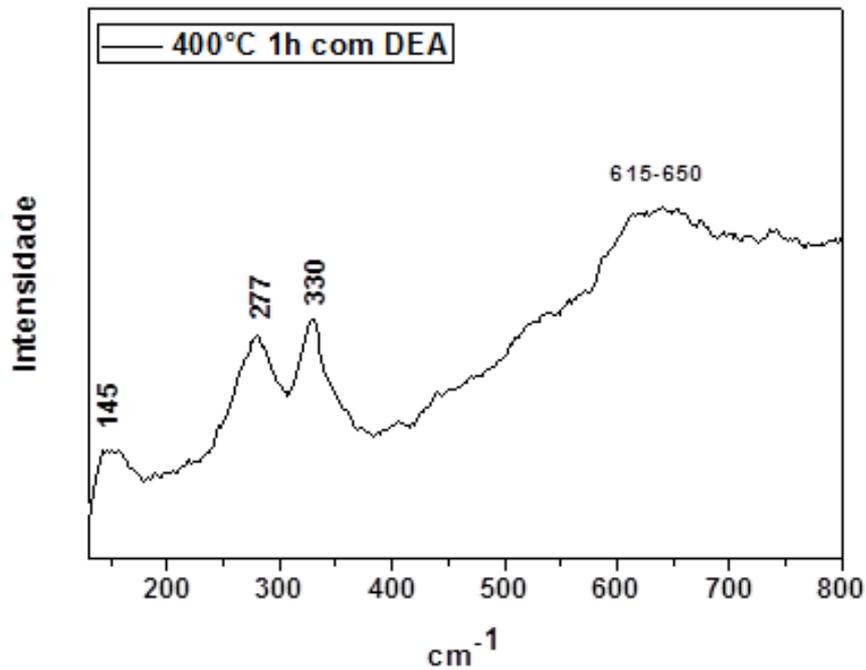


Figura 6.13 Espectro Raman do CZTS formado na presença de DEA.

Em resumo, o espectro Raman apresenta picos em regiões que podem ser atribuídas à formação de CZTS, no entanto a formação de algumas fases secundárias não pode ser totalmente descartada.

A morfologia do material formado é apresentada na Figura 6.14. É possível verificar a formação de um filme homogêneo e compacto, com baixa rugosidade e ausência de poros.

A Figura 6.15 apresenta a análises de EDS para o CZTS formado na presença de DEA. A amostra apresentou uma composição com a razão  $Cu/(Zn+Sn) = 0.9$   $Zn/Sn = 0.2$   $S/(Cu+Zn+Sn) = 0.45$ , ou seja, pobre em zinco e enxofre.

Os dados apresentados para o material formado na presença de dietanolamina sugerem que este aditivo não aumenta a qualidade do CZTS formado por *electrospinning*, já que o DRX apresentou mais ruído se comparado à amostra sem DEA. Além disso, o espectro Raman apresentou a fase do CZTS possivelmente sobrepostas com fases secundárias. Assim, a composição do material formado foi pobre em zinco e enxofre, condição não favorável para a fabricação de células solares de alto desempenho.

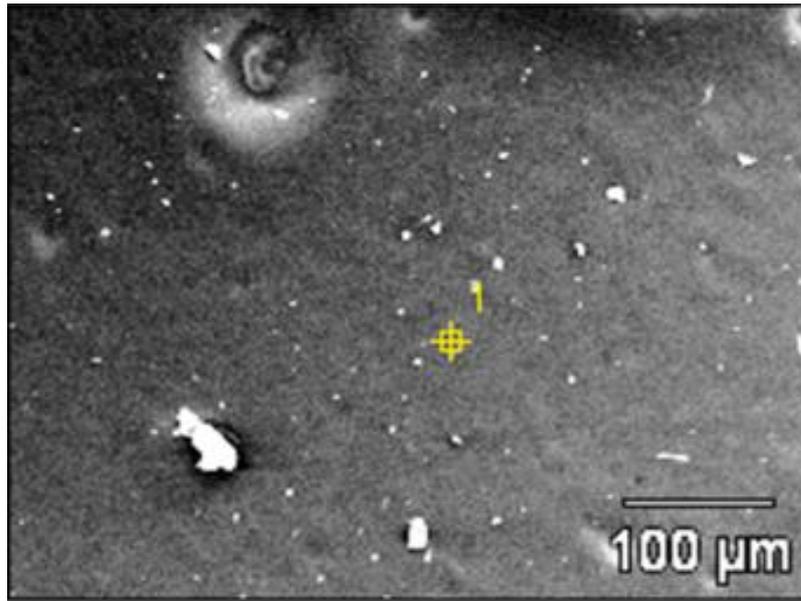


Figura 6.14 Imagem de MEV do filme de CZTS formado na presença de DEA.

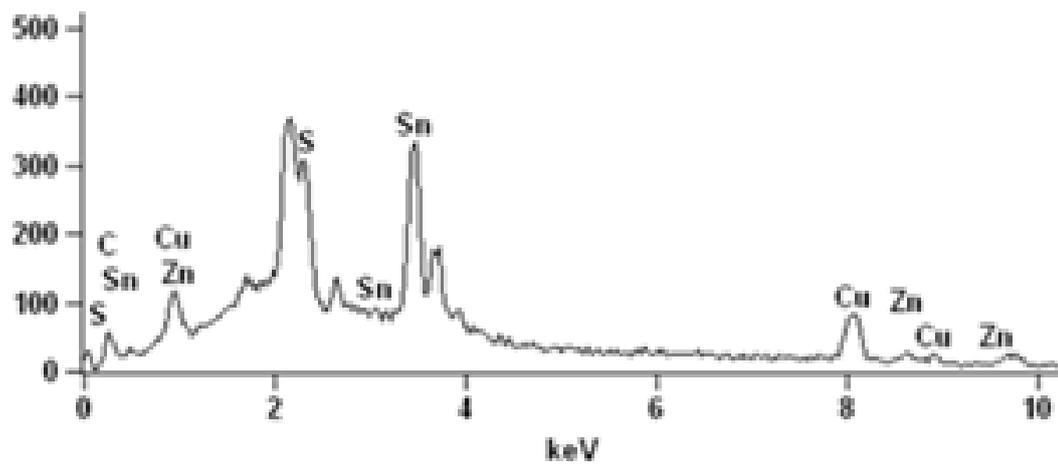


Figura 6.15 EDS do CZTS formado na presença de DEA.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

### **QUANTO À SÍNTESE DE FIBRAS DE CZTS POR *ELECTROSPINNING*:**

-Foi possível sintetizar fibras de CZTS através da técnica de *electrospinning* utilizando PVB como polímero condutor, compostos orgânicos precursores dos íon Cu, Zn e Sn e tiourea como fonte de enxofre. Após tratamento térmico em atmosfera ambiente, foi obtido o CZTS com boa cristalinidade. O método de síntese é bastante simples e de baixo custo, sem a etapa de sulfurização e sem o uso de atmosfera controlada no tratamento térmico;

-A presença de DEA na solução precursora não aumenta a qualidade do CZTS formado por *electrospinning*, além de levar a uma composição pobre em zinco e enxofre, que não é desejável para emprego como células solares;

-A temperatura de tratamento térmico de 150° durante 72h não foi suficiente para a cristalização do CZTS. A partir de 300°C durante 24h, já é possível obter a formação de CZTS e na temperatura de 400°C foi obtido o CZTS com cristalinidade mais bem definida. A partir de 450°C começa a haver a formação significativa de fases secundárias e em 550°C não há mais a formação preferencial CZTS, mas sim um material branco amarelado formado por SnO<sub>2</sub>, SnS e ZnO.

### **QUANTO À CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO CZTS:**

As análises MEV mostraram a formação após tratamento térmico de um filme homogêneo e compacto, como o requisitado para a formação de células fotovoltaicas. Com a análise de MET foi possível observar uma morfologia nanométrica de formato esférico do CZTS.

O CZTS de melhor qualidade apresentou a composição com de razão S/(Cu+Zn+Sn) = 1,1 Cu/(Zn+Sn) = 0,8 e Zn/Sn = 1,26, similar a dos CZTS citados na

literatura por apresentarem melhor desempenho, quando aplicados em dispositivos fotovoltaicos.

As técnicas de análise de fases cristalinas utilizadas, DRX e microscopia Raman, indicaram a presença de o *CZTS* e de fases secundárias. Foi possível identificar que as fases secundárias formadas são, preferencialmente, óxidos e sulfetos binários. A formação de fases ternárias (*CTS*) foi mínima ou não ocorreu.

### **QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO CZTS:**

Foi possível determinar por refletância difusa, utilizando a relação de Kubelka e Munk, que os produtos obtidos após tratamento térmico até 500°C apresentaram *band gap* óptico em torno de 2,2 eV. A diferença em relação ao *band gap* do *CTZS* (em torno de 1,5 eV) foi imputada à presença de fases secundárias.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliação da influência de diferentes polímeros utilizados na solução precursora;
- Avaliação da concentração de tiourea nas propriedades do *CZTS* formado;
- Avaliação de diferentes fontes de enxofre ao invés da tiourea;
- Avaliação de diferentes atmosferas de tratamento térmico na formação de fases secundárias.
- Estudo de métodos de remoção das fases secundárias e purificação do *CZTS*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Solar Technologies Market Report, US Department of Energy, NREL Report no. TP-6A2-46025, DOE/GO-102010-2867 2010 pp.1–131.
- 2- I. Visoly-Fisher, S.R. Cohen, A. Ruzin, D. Cahen, How polycrystalline devices can outperform single-crystal ones: thin film CdTe/CdS solar cells, *Adv. Mater.* 16 (2004) 879–883.
- 3- David B. Mitzi, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, Kejia Wang, Supratik Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1421–1436.
- 4- M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 36), *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* 18 (2010) 346–352.
- 5- Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wurez R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 19 (2011) 894–897.
- 6- Hongxia Wang, Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. *International Journal of Photoenergy.* (2011) 1-10.
- 7- Kuo-Chin Hsu, Jiunn-Der Liao, Jyun-Rong Yang, and Yaw-Shyan Fu, Cellulose acetate assisted synthesis and characterization of kesterite quaternary semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> mesoporous fibers by an electrospinning process. *Cryst Eng Comm.* 15 (2013) 4303–4308
- 8- Lin-Jer Chen and Yu-Ju Chuang, Directly electrospinning growth of single crystal Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanowires film for high performance thin film solar cell. *Journal of Power Sources.* 241 (2013) 259-265.
- 9- Sawanta S. Mali, Pramod S. Patil, and Chang Kook Hong, Low-Cost Electrospun Highly Crystalline Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanofiber Counter Electrodes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Interfaces.* 6 (2014) 1688–1696.
- 10- António Luque, Steven Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Technology*. Southern Gate, Chichester, England : John Wiley & Sons, 2003. p. 12.

- 11- Jair António Marques de Pina, *Optimização de Células Fotovoltaicas*, Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Março 2013.
- 12- Allen Barnett, Douglas Kirkpatrick. *Milestones Toward 50% Efficient Solar Cell Modules*. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference. Milan, Italy : Newark, Delaware Univ, Sep 2007.
- 13- A. Luque, S. Heredus, *handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons Ltda. Reino Unido, 2003.
- 14-R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes, *Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues*. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 51 (2005) 1- 42.
- 15- S. Benagli, D. Borrello, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hötzel, J. Bailat, J. Steinhauser, M. Marmelo, G. Monteduro, L. Castens,. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference proceeding*. 2009. p. 2293.
- 16- X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, T.A. Gessert, C. DeHart, J.C. Keane, A. Duda, T.J. Coutts, S. Asher, D.H. Levi, H.R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K. Emery, and P. Sheldon. *High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells*. Colorado: NREL, 2001. CP-520-31025.
- 17- L. El Chaara, L.A. Lamonta, N. El Zeinb, *Review of photovoltaic technologies*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2165–2175.
- 18- Zacahary Alden Smith, Katrina D. Taylor. *Renewable and Alternative Energy Resources: A Reference Handbook*. California, USA : ABC-CLIO, 2008. p. 164.
- 19- D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*. *Journal of Applied Physics* 25 (1954) 676.
- 20- Antonio Luque, Steven Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Southern Gate*, Chichester, England : John Wiley & Sons, 2003. p. 12.
- 21- Roger Messenger, D. Yogi Goswami. *Photovoltaics Fundamentals, Technology and Application*. *Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy*. USA : Taylor, 2007, 23, pp. 23-35.

- 22- Cotal, H.L., Spectrolab Inc., Sylmar, CA, Lillington, D.R., et al. Triple-junction solar cell efficiencies above 32%: the promise and challenges of their application in high-concentration-ratio PV systems. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE. Anchorage : Photovoltaic Specialists Conference, 2000.
- 23- Nanosolar, Research and Development. High-performance thin-film photovoltaics using low-cost process technology. Tokyo, Japan : NREL. PVSEC 17.
- 24- J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. S. Ward, A. Duda, W. J. Olavarria, T. E. Moriarty, J. T. Kiehl, M. J. Romero, A. G. Norman, and K. M. Jones. 40.8% efficient inverted triple-junction solar cell with two independently metamorphic junctions. Applied Physics Letters 93 (2008) 123505 - 123505-3
- 25- A. Jäger-Waldau, PV Status Report 2011 Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics. ISSN 1831-4155.
- 26- EPIA European Photovoltaic Industry Association, Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017.
- 27- A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E. S. Aydil. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. Journal of Applied Physics. 111, (2012) 083707
- 28- S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: a neutron and X-ray diffraction study. Solar Energy Materials and Solar Cells. 95 (2011) 1482.
- 29-C. Persson, Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . J. Appl. Phys. 107, 5 (2010).
- 30- J.J. Scragg. *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber layers by an electrodeposition-annealing route, Thin Solid Films, 517(2009) 2181-2484.
- 31- Quijie Guo, et.al. Fabrication of 7.2 Percent Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. JACS Communications, 132 (2012) 17384-17386.
- 32- Shannon C. Riha, Bruce A. Parkinson Solution-Based Synthesis and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals, JACS Communications, 131(2009) 12054-12055.

- 33- K. Ito and T. Nakazawa, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, *Japanese Journal of Applied Physics*. 27 (1988) 2094–2097.
- 34- T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, Heterojunctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films, in *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition*, p. 1242, Bedford, UK, 1997.
- 35- H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 65 (2001) 141–148.
- 36- H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida, Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film, in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 2874–2879, Osaka, Japan, May 2003.
- 37- H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada et al., Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Applied Physics Express*. 1(2008) 2.
- 38- Q. Guo, H.W. Hillhouse, R. Agarwal. Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 11672-11673.
- 39- Wei Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu and David B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced Energy Materials* 4 (2014).
- 40- Bernardini GP, Borrini D, Caneschi A, et al. EPR and SQUID magnetometry study of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (stannite) and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (kesterite). *Physics and Chemistry of Minerals*. 27 (2000) 453.
- 41- Guen L, Glaunsinger W S. Electrical, magnetic and EPR studies of the quaternary chalcogenides  $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$  prepared by iodine transport. *Journal of Solid State Chemistry*. 35 (1980) 10.
- 42- Birkholz M, Kanschat P, Weiss T, Czerwensky M, Lips K. Low-temperature EPR study of extrinsic and intrinsic defects in  $\text{CuGaSe}_2$ . *Physical Review B*. 59 (1999) 12268.

- 43- Nishi T, Medvedkin GA, Katsumata Y, Sato K, Miyake H. Electron paramagnetic resonance and photoluminescence study of defects in CuGaSe<sub>2</sub> single crystals grown by travelling heater method. *The Japanese Journal of Applied Physics*. 40 (2001) 59.
- 44- Aubin V, Binet L, Guillemoles JF. Electron spin resonance studies of Cu(In,Ga)Se thin films. *Thin Solid Films*. 431–2 (2003) 167.
- 45- Siebentritt S. In *Wide Gap Chalcopyrites*. Siebentritt S, Rau U (eds). Springer: Berlin, Heidelberg, New York. (2006) 113.
- 46- Hoenes K, Zscherpel E, Scragg JJ, Siebentritt S. Shallow defects in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. *Physica B: Condensed Matter*. 404 (2009) 4949.
- 47- Luckert F, Hamilton DI, Yakushev MV, et al. Optical properties of high quality Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films. *Applied Physics Letters*. 99 (2011) 062104.
- 48- Botti S, Kammerlander D, Marques MAL. Band structures of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from many-body methods. *Applied Physics Letters*; 98 (2011) 241915.
- 49- Chen SY, Gong XG, Walsh A, Wei SH. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 021902.
- 50- Wibowo RA, Kim WS, Lee ES, Munir B, Kim KH. Single step preparation of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; 68 (2007) 1908.
- 51- Katagiri, H., Jimbo, K., Maw, W.S., Oishi, K., Yamazaki, M., Araki, H., Takeuchi, A., Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455–2460.
- 52- M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galán, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. Compositional optimization of photovoltaic grade Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films grown by pneumatic *spray* pyrolysis. *Thin Solid Films* 535 (2013) 67–72.
- 53- S. Chen et al. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B* 81, 245204 (2010).

- 54- P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Study of polycrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 7600–7606.
- 55- A.Fairbrother, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola-Rodriguez, S. Lopez-Marino, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo. On the formation mechanisms of Zn-rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films prepared by sulfurization of metallic stacks. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 112 (2013) 97–105.
- 56- A. J. Cheng, M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S. A. Campbell, E. S. Aydil, Imaging and phase identification of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films using confocal Raman spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 29, 5 (2011), 051203-1 051203-11.
- 57- P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films. *Thin Solid Films* 517 (2009) 2519.
- 58- A. Fairbrother, E. Garcia-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarin-Agudelo, O. Vigil-Galan, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, J. Am. Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells. *Chem. Soc.* 134 (19) (2012) 8018.
- 59- Budhika G. Mendis, Max C. J. Goodman, Jonathan D. Major, Aidan A. Taylor, Ken Durose, and Douglas P. Halliday. The role of secondary phase precipitation on grain boundary electrical activity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) photovoltaic absorber layer material. *J. Appl. Phys.* 112, 124508 (2012).
- 60- A. Nagoya, R. Asahi, and G. Kresse, J. Phys. First-principles study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and the related band offsets for photovoltaic applications. *Condens. Matter* 23, (2011) 404203.
- 61- P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani, and M. van Schilfhaarde, Electronic and crystal structure of Cu(2-x)S: Full-potential electronic structure calculations. *Phys. Rev. B* 76, (2007) 195202.
- 62- M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, D. Baetzner, A. N. Tiwari, A. Bosio, and N. Romeo, Structural and chemical interface characterization of

- CdTe solar cells by transmission electron microscopy. *Thin Solid Films* 431–432, (2003) 262.
- 63- R. Scheer and H.-W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics*. Wiley-VCH, Germany, 2011.
- 64- A. Walsh, S. Y. Chen, S. H. Wei, e X. G. Gong, *Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>*. *Advanced Energy Materials*. 2 (2012) 400.
- 65- A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E. S. Aydil. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 083707-1 – 083707-9.
- 66- X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> layers for solar cell applications. *Applied Physics Letter*. 98 (2011) 181905-1 - 181905-3.
- 67- I.S. Babichuk, V.O.Y. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, M.Ya.V. Valakh, M. Leon, I.B Yanchuk, E.G. Gule, O.M. Greshchuk, *Thin Films of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> for solar cells: optical and structural properties*. *Functional Materials*. 20, 2 (2003) 186-191.
- 68- R.Caballero, V. Izquierdo-Roca, J.M. Merino, E.J. Friedrich, A. Climent-Font, E. aucedo, A. Pérez-Rodríguez, M. León, *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films grown by flash evaporation and subsequent annealing in Ar atmosphere*. *Thin Solid Films* 535 (2013) 62–66.
- 69- A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E. S. Aydil. Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. *Journal of Applied Physics*. 111 (2012) 083707-1 – 083707-9.
- 70- S.H. Sun, G.W. Meng, G.X. Zhang, T. Gao, B.Y. Geng, L.D. Zhang, J. Zuo, *Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*. *Chemical Physics Letters*. 376 (2003) 103–107.

- 71- Hyungjin Park, Young Hwan Hwang, Byeong-Soo Bae Sol-gel processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 65 (2013) 23–27.
- 72- J. Madarasz, P. Bombicz, M. Okuya, S. Kaneko. Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the *spray* pyrolysis deposition of sulfide thin films. *Solid State Ionics.* 141 (2001). 439–446.
- 73- T. K. Chaudhuri, D. Tiwari, Earth-abundant non-toxic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 101 (2012) 46–50.
- 74- N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by *spray* pyrolysis technique. *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5949–5952.
- 75- Yan-Li Zhou, Wen-Hui Zhou, Yan-Fang Du, Mei Li, Si-Xim Wu, Sphere-like kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method. *Material Letters,* 65 (2011) 1535-1537.
- 76- K. Ito and T. Nakazawa, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, *Japanese Journal of Applied Physics,* 27 (1988) 2094–2097.
- 77- J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, and K. H. Kim, Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by RF magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 75 (2003) 155–162.
- 78- K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura et al.,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films,* 515 (2007) 5997–5999.
- 79- H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada et al., Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express* 1 (2008) 2.
- 80- T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki et al., “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* 66 (2005) 1978–1981.

- 81- H. Yoo and J. Kim, Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 6567–6572.
- 82- F. Y. Liu, K. Zhang, Y. Q. Lai, J. Li, Z. A. Zhang, and Y. X. Liu, Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by dc reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (2010) H379–H381
- 83- N. Momose, M. T. Htay, T. Yudasaka et al., Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells utilizing sulfurization of metallic precursor prepared by simultaneous sputtering of metal targets, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50 (2011).
- 84- T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, and H. W. Schock, Heterojunctions based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films,” in *Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition*, 1242, Bedford, UK, 1997.
- 85- T. M. Friedlmeier, H. Dittrich, and H. W. Schock, Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films for photovoltaic applications, *Ternary and Multinary Compounds*, 152 (1998) 345–348.
- 86- H. Katagiri, M. Nishimura, T. Onozawa et al., “Rare-metal free thin film solar cell,” in *Proceedings of the Power Conversion Conference*, pp. 1003–1006, Nagaoka, Japan, August 1997.
- 87- T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, and H. Ogawa, Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by co-evaporation, *Physica Status Solidi C*, 3 (2006) 2844–2847.
- 88- K. Oishi, G. Saito, K. Ebina et al., “Growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation,” *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1449–1452.
- 89- K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov et al., Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells. *Applied Physics Letters*, 97 (2010).
- 90- B. A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque et al., “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells by fast coevaporation,” *Progress in Photovoltaics*, 19 (2011) 93–96.

- 91- K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, "Epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition," *Physica Status Solidi*, 3 (2006) 2618–2621.
- 92- S. Y. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Applied Physics Letters*, 96 (2010).
- 93- S. Y. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>," *Physical Review B*, 81 (2010).
- 94- A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, "Defect formation and phase stability of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic material," *Physical Review B*, 81(2010).
- 95- S. M. Pawar, A. V. Moholkar, I. K. Kim et al., "Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 565–569.
- 96- N. Nakayama and K. Ito, "*Sprayed* films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>," *Applied Surface Science*, 92 (1996) 171–175.
- 97- Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, "Preparation and characterization of *spray*-deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 1230–1237.
- 98- Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, and V. S. Raja, "Effect of starting-solution pH on the growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by *spray* pyrolysis," *Physica Status Solidi A*, 206 (2009) 1525–1530.
- 99- Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, and V. Sundara Raja, Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by *spray* pyrolysis. *Phys. Status Solidi A*. 207, 1 (2010) 149-156.
- 100- T. Prabhakar and J. Nagaraju, Ultrasonic *spray* pyrolysis of CZTS solar cell absorber layers and characterization studies, in *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (PVSC '10)*, pp. 1964–1969, June 2010.

- 101- K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki, Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007) 1199–1201.
- 102- K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell efficiency,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 838–842.
- 103- B. S. Pawar, S. M. Pawar, S. W. Shin et al., Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1786–1791.
- 104- Y. F. Liu, M. Y. Ge, Y. Yue et al., “Colloidal Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals generated by a facile route using ethylxanthate molecular precursors,” *Physica Status Solidi*, 5 (2011) 113–115.
- 105- A. Fischereder, T. Rath, W. Haas et al., Investigation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> formation from metal salts and thioacetamide, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3399–3406.
- 106- K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Advanced Materials*, 22 (2010) E156–E159.
- 107- D. R. Johnson, Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells, *Thin Solid Films*, 361 (2000) 321–326.
- 108- S. Taunier, J. Sicx-Kurdi, P. P. Grand et al., Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells and modules by electrodeposition, *Thin Solid Films*, 480-481(2005). 526–531.
- 109- J. J. Scragg, P. J. Dale, and L. M. Peter, Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 639–642,
- 110- J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes. New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as an alternative absorber material. *Phys. Status Solidi B*. 9 (2008) 1772-1778.

- 111- J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, "A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 646 (2010) 52–59.
- 112- J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, and I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material," *Physica Status Solidi*, 245 (2008) 1772–1778.
- 113- A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber et al.,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2511–2514.
- 114- K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by photo-chemical deposition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44 (2005) 715–717.
- 115- S. C. Riha, B. A. Parkinson, and A. L. Prieto, Solution-based synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 12054–12055.
- 116- Q. J. Guo, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal ink and its use for solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 11672–11673.
- 117- C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, and B. A. Korgel, "Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals for use in low-cost photovoltaics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131 (2009) 12554–12555.
- 118- T. Kameyama, T. Osaki, K. I. Okazaki et al., "Preparation and photoelectrochemical properties of densely immobilized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticle films," *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 5319–5324.
- 119- P. C. Dai, X. N. Shen, Z. J. Lin, Z. Y. Feng, H. Xu, and J. H. Zhan, "Band-gap tunable  $(\text{Cu}_2\text{Sn})_x/3\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  nanoparticles for solar cells," *Chemical Communications*, 46 (2010) 5749–5751.
- 120- A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorbers," *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2488–2492.

- 121- J. Y. Chane-Ching, A. Gillorin, O. Zaberca, A. Balocchi, and X. Marie, Highly-crystallized quaternary chalcopyrite nanocrystals via a high-temperature dissolution-precipitation route, *Chemical Communications*, 47 (2011) 5229–5231.
- 122- N.M. Shinde, C.D. Lokhande, J.H. Kim, J.H. Moon, Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 235 (2012) 14–20.
- 123- M. Cao and Y. Shen, “A mild solvothermal route to kesterite quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles,” *Journal of Crystal Growth*, 318 (2011) 1117–1120.
- 124- Yang-Li Zhou, Wen-Hui Zhou, Yan-Fang Du, Mei Li, Si-Xin Wu. Sphere-like kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method, *Materials Letters*, 65 (2011) 1535-1537.
- 125- Li D, Xia YN. *Electrospinning* of nanofibers: reinventing the wheel? *Adv Mater* 16 (2004) 1151.
- 126- Bose GM. Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité. Wittenberg, 1745.
- 127- Rayleigh L. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philos Mag* 14 (1882) 184.
- 128- Morton WJ. Method of dispersing fluids. U.S. Patent No. 705691, 1902.
- 129- Cooley JF. Apparatus for electrically dispersing fluids. U.S. Patent No. 692631, 1902.
- 130- Formhals A. Process and apparatus for preparing artificial threads. U.S. Patent No. 1975504, 1934.
- 131- Subbiah T, Bhat GS, Tock RW, Parameswaran S, Ramkumar SS. *Electrospinning* of nanofibers. *J Appl Polym Sci*. 96 (2005) 557.
- 132- Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W-E, Yong T, Ma Z, Ramaseshan R. Electrospun nanofibers: solving global issues. *Mater Today*. 9 (2006) 40–50.
- 133- Guerrini LM, Branciforti MC, Canova T, Bretas RES. *Electrospinning* and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights. *Mater Res-Ibero-Am J. Mater*. 12 (2009) 181–190.

- 134- D. Li, Y. Xia, Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*, 3 (2003) 555.
- 135- G. Radha, K. Ashok, Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology *Biomed. Mater.*, 3 (2008) 034005.
- 136- R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, R. Jose, S. Ramakrishna, Nanostructured ceramics by electrospinning *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 111101.
- 137- Yunqian Daia, Wenying Liu, Eric Formo, Yueming Sun and Younan Xia. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 326–338.
- 138-Nae Gyune Rim, Choongsoo S. Shin and Heungsoo Shin. Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomed. Mater.* 8 (2013).
- 139-Zheng-Ming Huanga, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and
- 140-their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2223–2253.
- 141- Doshi J, Reneker DH. *Electrospinning* process and applications of electrospun fibers. *J Electrostatics* 35 (1995) 151– 160.
- 142- Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* 42 (2001) 261–272.
- 143- Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. *Electrospinning* of polyurethane fibers. *Polymer* 43 (2002) 3303–3309.
- 144- Fong H, Reneker DH. Elastomeric nanofibers of styrene-butadiene- styrene triblockcopolymer. *J Polym Sci: Part B Polym Phys* 37 (1999) 3488–3493.
- 145- Ioannis S. Chronakis, *Journal of Materials Processing Technology* 167 (2005) 283–293
- 146- M. Cloupean and B. Prunet Foch, *Electrodynamic spraying* functioning modes: a critical review. *J. Aerosol Sci.* 25 (1994) 1020-1036.

- 147- Abdul-Majeed Azad, Thomas Matthews, Jessica Swary, Processing and characterization of electrospun Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (YSZ) and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub> (GDC) nanofibers *Materials Science and Engineering: B*. 123 (2005) 252–258.
- 148- QUYNH P. PHAM,\* UPMA SHARMA, Ph.D.,\* and ANTONIOS G. MIKOS, Ph.D. *Electrospinning* of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. 12 (2006) 1197-1211.
- 149- Kubelka P. and Munk F. 'Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche', *Zeitschrift für technische Physik* 12, 593-601, 1931.
- 150- M. Hajian, M. R. Reisi, G. A. Koochmareh, A. R. Z. Jam, Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite. *J Polym Res*. (2012) 19:9966.
- 151- M.A. Majeed Khan, S. Kumar, M. Alhoshan, A.S. Al Dwayyan, *Spray* pyrolysed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorbing layer: A potential candidate for photovoltaic applications. *Optics & Laser Technology*. 49 (2013) 196-201.
- 152- T. Raadik, M. Grossberg, J. Raudoja, R. Traksma, J. Krustok, Temperature-dependent photorefectance of SnS crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 74 (2013) 1683–1685.
- 153- W. G. Nilsen, Raman spectrum of Cubic ZnS. *Physical Review*. 162, 3 (1969), 838-850.
- 154- C. A. Arguello, D. L. Rousseau, S. P. S. Porto. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. *Physical Review*, 181 (1969) 1351-1363.
- 155- Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, and V. Sundara Raja, Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by *spray* pyrolysis. *Phys. Status Solidi A*. 207, 1 (2010) 149-156.
- 156- Y. Wang, I. Ramos, J. J. Santiago-Avilés, Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers. *Journal of Applied Physics*. 102, (2007) 093517-1 - 093517-5.

- 157- Xu Y-N, Ching W Y, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Physical Review B - Condensed Matter*, 48 (1993) 4335-4351.
- 158- S. Kahraman, S. Çetinkaya, H.A. Cetinkara, H.S. Guder Effects of diethanolamine on sol-gel-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic absorber thin films. 50 (2014) 165-171